

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

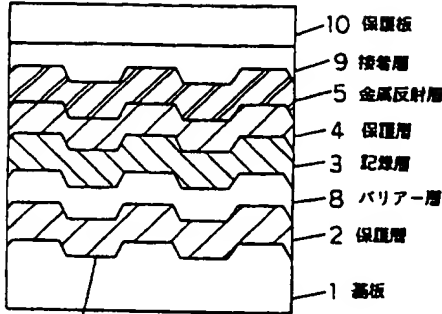
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(51) 国際特許分類 <b>G11B 7/24, 7/26, 7/00</b>	<b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO97/34298</b>  (43) 国際公開日 1997年9月18日(18.09.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00729  (22) 国際出願日 1997年3月7日(07.03.97)  (30) 優先権データ 特願平8/52772      1996年3月11日(11.03.96)      JP 特願平8/176061      1996年7月5日(05.07.96)      JP 特願平8/234016      1996年9月4日(04.09.96)      JP  (71) 出願人 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒571 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP) (72) 発明者 山田 昇(YAMADA, Noboru) 〒573 大阪府枚方市樟葉丘1-4-2 Osaka, (JP) 音羽真由美(OTOBA, Mayumi) 〒573 大阪府枚方市伊加賀北町7-85 Osaka, (JP) 長田憲一(NAGATA, Kenichi) 〒663 兵庫県西宮市上之町12-7 Hyogo, (JP) 河原克巳(KAWAHARA, Katsumi) 〒571 大阪府門真市石原町21-31 Osaka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 松田正道(MATSUDA, Masamichi) 〒532 大阪府大阪市淀川区官原5丁目1番3号 新大阪生島ビル Osaka, (JP)  (81) 指定国    CN, JP, KR, MX, SG, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。
(54)Title: <b>OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM, METHOD OF PRODUCING THE SAME AND METHOD OF REPRODUCING/ERASING RECORD</b>  (54)発明の名称    光学的情報記録媒体とその製造方法ならびに記録再生消去方法  (57) Abstract A phase-changing recording medium having a barrier layer made of a material represented by Ge-N or Ge-N-O provided between a recording layer and a dielectric protective layer to prevent chemical reaction or atom diffusion between the two layers. The barrier material also serves as a protective layer. This makes it possible to greatly suppress deterioration in the reflection factor and in the signal amplitude that is caused in the conventional phase-changing optical data recording medium and, hence, to increase the number of rewrites.  <div style="display: flex; align-items: flex-start;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>7 溝トラック部</p> <p>1 ... substrate</p> <p>2, 4 ... protective layer</p> <p>3 ... recording layer</p> <p>5 ... metal reflecting layer</p> <p>7 ... grooved track</p> <p>8 ... barrier layer</p> <p>9 ... adhesion layer</p> <p>10 ... protective plate</p> </div> </div>		

# (57) 要約

相変化記録媒体において、記録層と誘電体保護層との間に互いの層の間の化学反応や原子拡散を防止する目的で、Ge-N、Ge-N-Oに代表されるバリアー層を設けた記録媒体である。バリアー材料は保護層そのものとしても適用することができる。これによって、従来の相変化形の光学的情報記録媒体で観察される、記録消去を繰り返すことによる反射率低下や、信号振幅の低下を著しく抑制することができ、書換え回数を増大することができる。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バルバドス	GE	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GH	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	HN	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	UA	ウクライナ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LK	スリランカ	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 光学的情報記録媒体とその製造方法ならびに記録再生消去方法

## 技 術 分 野

本発明は、光学的に検出可能な情報記録層を具備した光学的情報記録媒体、その製造方法、並びにその記録再生消去方法に関するものである。

## 背 景 技 術

ディスク状やカード状をした基板上に、金属薄膜や有機物薄膜で構成される記録材料薄膜層を形成し、これにサブミクロンオーダー径の微小光スポットに絞り込んだ高エネルギービームを照射することで記録材料層に局所的な変化を生じさせ、もって情報信号の蓄積を行なう技術は既に広く知られている。とりわけ光磁気材料薄膜や相変化材料薄膜を記録層に用いた媒体では、信号の書換えが容易に行えることからさかんに研究開発がなされてきている。例えば、光磁気記録媒体では、磁化状態の違いにより生じる、反射光偏光面の回転角の違いを記録として利用する。また、相変化記録媒体は、特定波長の光に対する反射光量が結晶状態と非晶質状態とで異なることを記録として利用するものであり、レーザー出力を相対的に高パワーな記録レベルと相対的に低パワーな消去レベルとの間で変調させて照射するだけで、磁気ディスクのように記録の消去と新たな信号記録を同時に行うことができる（オーバーライトが可能）という特徴があり、情報信号の書き換えを短時間に行うことができる。

光磁気記録媒体や相変化記録媒体の構成は、例えば図1に示すような多層膜構成をとるものが通常である。すなわち、ポリカーボネイトやP

MMA（ポリメチルメタクリレート）の樹脂板、あるいはガラス板等からなる基板 1 上に、通常、誘電体材料からなる保護層 2、4 で挟み込まれた相変化材料や光磁気材料からなる光吸収性の記録層 3 を形成する。さらに記録層 3 での光吸収効率を向上させる働き、もしくは熱拡散層としての働きをする Au や Al 合金で構成される金属反射層 5 を保護層 4 の上に形成する場合もある。これらの層は、順次スパッタリングや真空蒸着等の方法で積層される。また、最上層には、これらの層に傷やゴミがつかないようにする目的でオーバコート層 6 を形成する構成がとられている。通常、レーザ光線は基板 1 側から入射させる。基板 1 の表面にはレーザ光線をディスク上の所定の位置に導くための案内手段として、凹凸の溝トラックや、凹凸ピット列が設けられている場合が多い。

各層の役割や、各層を形成する具体的な材料例としては以下の通りである。

記録層 3 の場合、相変化材料を用いる場合には、Te や Se をベースとするカルコゲナイド薄膜、例えば Ge-Sb-Te 系合金薄膜、Ge-Sb-Te-Se 系合金薄膜、In-Sb-Te 系合金薄膜、Ag-In-Sb-Te 系合金薄膜、In-Se 系合金薄膜等が報告されている。このような相変化材料を用いた媒体では、レーザ光線の照射によって信号の記録や消去や再生を行う。既に述べたように、レーザビームのパワーを強レベルと弱レベルで変調しつつ、回転している記録媒体に照射する。強いパワーで照射された部分は局所的に瞬時熔融するが、その後、急速に冷却することでアモルファス化し記録が行われる。また比較的弱いパワーで照射した部分ではアモルファス状態がアニールされて結晶化が生じ、記録された信号が消去される。信号の再生はレーザビームのパワーを、記録膜に変化を与えないように十分低くして照射し、その時の反射光の強度を検出し、レーザビームの照射された部分が結

晶状態かアモルファス状態かを判定することで行われる。

誘電体材料からなる保護層 2、4 の働きは、例えば、

- 1) 記録層を外部からの機械的なダメージから保護する働き、
- 2) 信号の書き換えを繰り返し行なった場合に起きる基板表面の荒れ、記録層の破れや蒸発等の熱的なダメージを低減し、繰返し回数を高める働き、
- 3) 多重反射による干渉効果を利用して光学的变化をエンハンスする働き、
- 4) 外気からの影響を遮断し、化学的な変化を防止する働き等であって、こういった目的を満たす保護層を構成する材料として、従来より、 $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ や $\text{AlN}$ 等の窒化物、 $\text{Si-O-N}$ 等の酸窒化物（例えば特開平 3-104038 号公報）、 $\text{ZnS}$ 等の硫化物、 $\text{SiC}$ 等の炭化物、あるいは $\text{ZnS-SiO}_2$ （特開昭 63-103453 号公報）等の混合物材料が提案され、また一部は実際に用いられてきている。

保護層を 2 層化することで、特性向上を図ることが試みられている。相変化記録媒体の例では、特開平 5-217211 号公報には、 $\text{Ag}$  を含む光記録層の保護層として、その光記録層に接する側に窒化物（ $\text{SiN}$ 、 $\text{AlN}$ ）や炭化物（ $\text{SiC}$ ）の誘電体層を用い、その外側の層として $\text{ZnS}$ または $\text{ZnS}$ を含む複合化合物を用いる例が開示されている。これは、上記 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{AlN}$ 層を用いることで、記録層に含まれる $\text{Ag}$ と保護層中の $\text{S}$ との結合を防止するというもので、同公報には、 $\text{SiN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiC}$ 層の膜厚として 5～50 nm の膜厚範囲が開示されている。また、特開平 6-195747 号公報には、記録層と基板との間の保護層を 2 層化し、その内の記録層と接する側を $\text{Si}_3\text{N}_4$ 層、基板と接する側を $\text{ZnS-SiO}_2$ 層の、2 つの誘電体層を形成する構成

例を開示し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 層が相変化材料層の結晶化を促進することを述べている。

光磁気記録媒体の例では、特開平4-219650号公報がある。ここでは、基板側の誘電体層を2層化し、その内の基板側を酸化ケイ素膜とすることで、基板と誘電体層との接着性を高め、同時に記録層側を炭化物和窒化物の混合物とすることで、酸化ケイ素層からの酸素や、基板を通じての水分が記録層へ侵入し、磁気記録膜の腐食を防止することが開示されている。同公報は、窒化物として $\text{Sn}-\text{N}$ 、 $\text{In}-\text{N}$ 、 $\text{Zr}-\text{N}$ 、 $\text{Cr}-\text{N}$ 、 $\text{Al}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{N}$ 、 $\text{Ta}-\text{N}$ 、 $\text{V}-\text{N}$ 、 $\text{Nb}-\text{N}$ 、 $\text{Mo}-\text{N}$ 、 $\text{W}-\text{N}$ 系、その膜厚として10~20nmの範囲が好ましいことを開示している。また、特開平4-321948号公報は、特開平4-219650号公報と同様の観点から、やはり基板側の誘電体層を2層化することが開示されている。ここでは、基板に近い側を $\text{Si}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Al}$ のグループから選択した1種以上の酸化物からなる層として基板との密着性を高め、光磁気記録膜に接する側を $\text{Si}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Al}$ のグループから選択した1種以上の窒化物からなる窒化物層とすることで、酸化物層から記録膜層への酸素や水分の進入、拡散を抑制するというものである。この窒化物層の膜厚としては50~200nmの範囲が開示されている。

反射層5の場合、一般に $\text{Au}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Ag}$ 等の金属やこれらをベースにした合金より成り、放熱効果や記録薄膜の効果的な光吸収を目的として設けられる。

上記、記録媒体の製造方法としてスパッタや真空蒸着等の方法を用いることは一般的である。また反応性スパッタ (reactive sputtering) の方法で薄膜中に窒素を含有させる方法も行われている。

例えば、特開昭63-151486号公報は穴開け形のライトワンス

(write once) 媒体の製造方法として、反応性スパッタによってTeを含む記録層にNを含ませる方法を開示している。同公報では、テルルセレン合金ターゲットをArと窒素の混合ガスをスパッタガスとして放電させ、反応性スパッタ法によって基板上にテルルとセレンと窒素を含む記録膜を形成した後、窒素ガスを導入して窒素プラズマを生成し、これによって記録層の内部よりも窒素濃度の高い表面層を形成している。記録膜の表面を窒化する事で、耐候性や感度の向上、パワー余裕度の大きくなる旨が開示され、窒化物層の窒素濃度は2～20%の範囲、とりわけ2～10%の範囲が好ましいこと、また表面層の厚さとしては、1～10nm程度が好ましいことが開示されている。

また、これも孔あけ型の記録材料の例であるが、特開昭63-63153号公報には、TeとSeを含む物質をターゲットとし、一酸化窒素ガス、酸化二窒素ガスまたは二酸化窒素ガスを含むガス中でスパッタリングすることにより、記録層中にTe、Se、Nを含む層を成膜する例が開示されている。

また、特開平4-78032号公報には、金属ターゲットの表面はArガスによるスパッタを行い、成膜基板表面で酸素ガス又は窒素ガスと反応させ、金属酸化膜または金属窒化膜を成膜する例が開示されている。

また、図中では省略しているが、光学情報記録媒体の酸化またはほこり等の付着の防止を目的として、金属反射層5の上にオーバーコート層を設けた構成、或いは紫外線硬化樹脂を接着剤として用い、ダミー基板を張り合わせた構成等も提案されている。

しかしながら、従来の相変化光記録媒体には以下に述べるような課題のあることがわかっている。すなわち、記録層にTeやSe等をベースとしGe、Sb、In等を含む材料薄膜を用い、また保護層としてSiO<sub>2</sub>等に代表される酸化物系材料薄膜、ZnSに代表される硫化物系材料



薄膜、あるいは $ZnS-SiO_2$ に代表されるこれらの間の混合物系材料薄膜を用いた場合には、レーザー照射を行って、情報信号の記録・消去等を繰り返すことで、記録層や保護層の光学的特性（反射率、吸収率等）が変化し、記録または消去特性が変化する現象が見られる。すなわち、信号の書き換えを繰り返すことにより、媒体の反射率が低下する、信号の振幅が徐々に低下する、また、記録マークのマーク位置のジッター値が大きくなり記録信号のエラーレートが高くなるため、再生時に読み取りエラーを生じる、従って、書き換えの繰り返し可能な回数が限られてしまうといった問題点がある。

この変化の主原因としては、保護層から記録層へとS成分やO成分が拡散侵入することや、逆に記録層から保護層へ向かってもTeやSe等、記録層を構成する成分の中で比較的蒸気圧の高い成分が拡散流入すること、保護層材料の一部と記録層が化学反応すること、あるいはその両方が考えられる。

事実、発明人らの実験によれば、 $Ge-Sb-Te$ 記録膜と $ZnS-SiO_2$ 保護層を適用した光ディスクにおいて、レーザー照射によって保護層からS成分が放出されること、その結果、保護層から記録層へとS原子が侵入することが観察されている。また、残りのZn原子、Si原子、O原子も記録層へ拡散することが観察されている。この場合には、S原子の離脱によって、他の元素も動きやすくなったせいかと考えられるが、メカニズムは明確ではない。

ただし、これらの現象およびそのメカニズムは、これまで明確に報告された例はない。保護層として $Si_3N_4$ や $AlN$ に代表される窒化物薄膜を用いた場合には上述のようにS成分が放出されることはないが、他方このような窒化物は記録層との接着性が $ZnS-SiO_2$ に比べると低く、例えば高温高湿の環境下において剥がれが生じるという別の課題が

生じていた。すなわち  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 等の窒化物等の誘電体材料の場合、相変化型記録材料との接着性が悪いため、例えば高温高湿条件下で剥がれやクラックを生じてしまい、誘電体層材料として実用化できないといった課題があった。

劣化メカニズムを整理すると、まず繰り返し回数が増大するにつれて、上記原子拡散や化学反応が進行する。ついには記録層中の組成が大きく変動し、反射率や吸収率等の変動、記録特性（アモルファス化感度）や消去特性（結晶化感度、結晶化速度）の変動が顕在化する。保護層では、光学的特性が変化すると同時に、組成のずれによって機械的な強度が低下するという変化が生じていたことが考えられる。従来、優れた保護層として広く適用されていた  $\text{ZnS-SiO}_2$ 系が保護層と記録層との間の高接着性を有する理由は、この原子拡散の結果であるとも考えられ、本質的に繰り返し回数の限界を内蔵していたとも言える。

特開平5-217211号公報では、特に  $\text{Ag}$  と  $\text{S}$  という化学反応しやすい元素を含む材料系に関して、反応を抑制する方法を開示しているが、しかしながら、上記従来例中には、最も有力な材料系として応用開発が進んでいる  $\text{Ge-Sb-Te}$ 系や  $\text{In-Sb-Te}$ 系材料等の相変化記録媒体に対して、そのサイクル性能を向上させる目的で誘電体保護層と相変化記録層の間に窒化物や窒酸化物等の材料層を形成し、これらの層に記録膜と保護層の間の相互拡散や化学反応を防止させるバリア層の働きをさせるという考え方は開示されていない。また、本質的に上記の課題を持たない誘電対保護層材料としてとくに  $\text{Ge-N}$  または  $\text{Ge-N-O}$  が優れており、この材料がバリア層としても優れた性能を有するという開示もない。

すなわち、繰り返し特性に優れ、なおかつ耐候性にも優れた特性を実現するための膜構成は未だ達成されてはいなかった。

本発明は、上記課題を解決し、繰り返し特性と耐候性の両方に優れた相変化光記録媒体を実現するための媒体構成と、その製造方法、さらにこの記録媒体を用いて情報信号を記録再生消去する方法の提供を目的とするものである。

### 発 明 の 開 示

●本発明は、上記課題を解決する光学的情報記録媒体として、エネルギービームの照射に応じて光学的に検出可能な可逆的相変化を生起する記録層と、上記記録層の少なくとも一方の面に接して形成されたバリアー層と名づけた材料層とを備え、前記バリアー層が記録層と保護層との間で生じる原子拡散や化学反応を抑制する働きをなす構成を適用する。

●バリアー層をなす材料（バリアー材料）は、そのまま保護層材料に適用することも可能である。この場合には、とくに「バリアー材料を用いた保護層」と表現する。

●また、好ましくは本発明ではバリアー材料層は記録膜の両側に設ける。

記録層の基板側にバリアー材料を適用した構成では、記録層と保護層との間の原子拡散や化学反応を抑制する効果が大きく、サイクル性能が向上する。記録層の基板側ではない側にバリアー材料を適用した構成では、書換え性能の安定性を向上させる効果が大きく、信頼性が向上する。両側に適用することで、いずれの特性も兼ね備わるばかりか、いずれの性能もさらに向上される。

●好ましくは、バリアー材料を $M, X$ 、( $M$ : 比ガス元素 $M_1 M_2 \dots$ の集合体、 $X$ : ガス元素 $X_1 X_2 \dots$ の集合体)のように表すとき、ガス成分の割合 $b / (a + b)$ が、基板側のバリアー材料層において基板側とは反対側のバリアー材料層よりも相対的に大きくする。

好ましくは、本発明では、さらに金属反射層を備えた構成を用いる。

好ましくは、金属反射層と記録層の間に厚さ80nm未満の薄い「バリアー材料を用いた保護層」を適用した急冷構成とする。これによって層数を低減することができ製造行程が簡略化される。また冷却効果の向上により、記録マーク間の熱的な相互干渉効果が低減し、情報信号を詰めて記録することが可能になる。つまり、高密度記録に有利な構成となる。より好ましくは、この際、記録層の基板側にもバリアー層を適用する。これによって、よりサイクル性能高く、かつ高密度記録が可能な媒体が得られる。

●好ましくは、記録層の金属反射層と記録層の間に厚さ80nm以上の厚い誘電体層を必要とする構成（徐冷構成）において、記録膜の少なくともいずれかの側にバリアー層を適用する。これによって、通常、蓄熱効果が大きく熱ダメージの大きくなる徐冷構成のサイクル性能を大幅に向上することが可能となる。

●本発明では、バリアー層の厚さを少なくとも1～2nm以上とする。これにより上述の効果を得ることができるが、好ましくは、5nm以上とする。これによって、記録に用いるレーザーパワーが高い場合にも効果が得られた。また、より好ましくは20nm以上とする。より高い効果を得ることができる。また、より好ましくは20nm以上とする。これによって、製造上の高い再現性が得られた。

●好ましくは、本発明ではバリアー材料としてGe-NまたはGe-N-Oを含む材料層を用いる。

●好ましくは、Ge-NまたはGe-N-O材料層をバリアー層または保護層として記録層の両側に適用するに際して、Ge-NまたはGe-N-O層中のガス元素の濃度 $(N+O)/(Ge+N+O)$ が、記録層の基板側のGe-NまたはGe-N-O層において、記録層の基板側でない側のGe-NまたはGe-N-O層よりも相対的に大とする。

好ましくは、本発明ではGe-Nの組成域として、Ge濃度を35%～90%の範囲に選ぶ。より好ましくは35%～65%の範囲に選ぶ。

●より好ましくは、Ge-N層を記録膜の基板側（レーザー光線入射側）に適用する場合には、Ge濃度を35%～60%の範囲、Ge-N層を記録膜の基板側と反対側に適用する場合には、Ge濃度を42.9%～90%（望ましくは42.9%～65%）の範囲に選ぶ。

●好ましくは、Ge-N-Oの組成域は、Ge-N-Oの三元組成を示す図4の三角ダイアグラムにおいて、4つの組成点、B1（Ge 90.0N 10.0）、B4（Ge 83.4N 3.3O 13.3）、G4（Ge 31.1N 13.8O 55.1）、G1（Ge 0.35N 0.65）で囲まれた領域である。この領域においては、サイクル性能の向上と消去性能の向上に効果があった。

●より好ましくは、Ge-N-O層を記録膜の基板側（レーザー光線入射側）に適用する場合には、4つの組成点

D1（Ge 60.0N 40.0）、D4（Ge 48.8N 10.2O 41.0）、

G1（Ge 35.0N 65.0）、G4（Ge 31.1N 13.8O 55.1）

で囲まれた領域、Ge-N-O層を記録膜の基板側と反対側に適用する場合には、4つの組成点

B1（Ge 65.0N 35.0）、B4（Ge 54.3N 9.1 O 36.6）、

F1（Ge 42.9N 57.1）、F4（Ge 35.5N 12.9O 51.6）

で囲まれた領域、望ましくは、

C1（Ge 65.0N 35.0）、C4（Ge 53.9N 9.2O 36.9）、

F1（Ge 42.9N 57.1）、F4（Ge 35.5N 12.9O 51.6）

で囲まれた領域が適した。

Ge-N層の場合と同じように、Ge-N-O膜の場合も、記録膜の基板側でない側（レーザー光線の入射側ではない側）に形成する場合には、記録消去の過程において、Ge原子が記録層に混入する可能性は小

さくなり、かなりGe濃度の高い組成域まで適用することができる。逆に、記録層の基板側（レーザー光線の入射側）に形成する場合には、Ge原子が記録層に混入する可能性は大きくなり、あまりGe濃度の高い組成域まで適用することは好ましくない。

上記Ge-N層またはGe-N-O層の働きは、前述したように記録層と通常誘電体材料で構成される保護層との間で生じる原子の相互拡散や化学反応を抑制することにあると思われるが、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN等の他の窒化物膜や、SiC等の炭化物膜に比べると記録層との接着性が高いという利点がある。Ge-N層またはGe-N-O層と記録層の接着性が高い理由として、Ge-NまたはGe-N-O層は、他のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>またはAlN等の窒化物に比べ、比較的低パワーで高速の膜形成が可能（例えばターゲットと基板との距離が200mmの場合に、直径100mmのターゲットを用いて、500Wで40～50nm/分）であることから、膜の内部ストレスが小さいためではないかと考えられる。ただし、これについては明確にはなっていない。

●好ましくは複素屈折率 $n + ik$ の値が、 $1.7 \leq n \leq 3.8$ かつ $0 \leq k \leq 0.8$ の範囲を満たすGe-NまたはGe-N-O膜を適用する。より好ましくは、バリアー材料層を記録膜の基板側に形成する場合には $1.7 \leq n \leq 2.8$ かつ $0 \leq k \leq 0.3$ 、基板側でない場合には $1.7 \leq n \leq 3.8$ かつ $0 \leq k \leq 0.8$ を満たすGe-NまたはGe-N-O膜を適用する。光学定数は膜中のOとNの割合によっても変化し、Oが少ない場合には大きめに、多い場合には小さめになる。

●好ましくは、本発明は記録層にGe-Sb-Teを主成分とする材料薄膜を用いる。

●好ましくは、本発明はバリアー層とともに用いる誘電体保護層材料としてZnS-SiO<sub>2</sub>を主成分とする材料薄膜を用いる。

好ましくは、本発明では、バリアー材料層として、記録層を構成する元素の中より選ばれる少なくとも1種の元素の窒化物または窒酸化物を主成分として含有した材料層を適用する。

一般に窒化物材料は、カルコゲナイド材料との接着性が良くないが、記録層を構成する元素の窒化物または窒酸化物層を含有するバリアー層を用いることで、バリアー層中の成分と記録層の構成元素が共通し、接着性が向上できることが考えられる。この場合も、記録層と従来の誘電体材料を主成分とする保護層との間の相互拡散や化学反応を抑制することが可能であり、よって、繰り返し性能及び耐候性ともに優れた相変化光記録媒体を実現することができる。

●好ましくは、本発明ではバリアー層として、記録層の少なくとも一方の表面を窒化または窒酸化することによって形成されたものとする。

この場合には、記録層と窒化物または窒酸化物層とは互いに連続性の高い膜であるから接着性には大きな課題はなく、繰り返し性能と、耐候性がともに優れた光学的情報記録媒体を得ることができる。

●本発明は、上記課題を解決する光学的情報記録媒体の製造方法として、真空蒸着、DCスパッタリング、マグネトロンスパッタリング、レーザースパッタリング、イオンプレーティング、CVD等の気相堆積方法で形成する。

●好ましくは、本発明の光学的情報記録媒体の製造方法としてスパッタリング法を用い、バリアー材料層の形成には、バリアー材料の主成分Mの単一ターゲット、またはMの窒化物ターゲット、または窒酸化物ターゲット、または酸化物ターゲットを用いて、希ガスと窒素成分を含むガスの混合ガス中または希ガスと窒素成分を含むガスと酸素成分を含むガスの混合ガス中で反応性スパッタにより形成する。

好ましくは、希ガスとしてArまたはKrを用いる。

好ましくは、窒素成分を含むガスとしてN<sub>2</sub>、酸素成分を含むガスとしてO<sub>2</sub>を用いる。

●記録層のいずれの側にもバリアー材料層を形成する場合には、記録膜の基板側でない側に形成する場合において、基板側に形成する場合よりも、スパッタガス中のN<sub>2</sub>濃度を高目に設定する。これによって、より耐候性に優れた構成が得られる。

●好ましくは、バリアー材料の主成分MとしてGeを用い、GeターゲットまたはGe-NターゲットまたはGe-N-OターゲットまたはGe-Oターゲットを用いた反応性スパッタによりバリアー材料層を形成する。より、好ましくは、Ge-NターゲットとしてはGe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>組成、Ge-OターゲットとしてはGeO組成、Ge-N-OターゲットとしてはGe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-GeO混合物ターゲットを用いる。

●より好ましくは、バリアー材料の主成分MとしてGeを用い、反応性スパッタ時のスパッタガスの全圧を1mTorrよりも大きく、50mTorr以下に選ぶ。この範囲では高いスパッタレートと安定な放電が得られる。

●好ましくは、バリアー材料の主成分MとしてGeを用い、反応性スパッタ時のスパッタガスを少なくともArとN<sub>2</sub>を含む混合ガスとし、N<sub>2</sub>の分圧比を5%以上、かつ60%以下に選ぶ。これより、良好な繰り返し特性と耐候性が得られる。この際、バリアー層を記録膜の基板側に用いる場合には、N<sub>2</sub>の分圧比を12%以上かつ60%以下（望ましくは50%以下）に選ぶ。また、バリアー層を基板側でない側に用いる場合には、N<sub>2</sub>の分圧比を5%以上かつ60%以下（望ましくは40%以下、より望ましくは33%以下）に選ぶ。

繰り返し特性に関しては、スパッタガス中の窒素分圧が低い場合、保護層6中に窒素と結合していない余剰Geが多く存在することにより、



記録膜の組成が信号の書き換えとともに変化し、良好な特性を得ることができない。また、スパッタガス中の窒素分圧が高くなりすぎると、膜中に余剰窒素が多く存在し、この場合も良好な繰り返し特性を得ることができなくなる。

耐候性（接着性）に関しては、スパッタガス中の窒素分圧が高く膜中に余剰窒素が多く存在する場合、加速試験後で剥離が生じるが、窒素分圧が低く窒素と結合しない余剰Geが存在している場合は剥離が生じない。これはGeが記録膜との結合に寄与するためであると考えられる。

●好ましくは、バリアー材料の主成分MとしてGeを用い、反応性スパッタ時のスパッタガスを少なくともArとN<sub>2</sub>を含む混合ガスとし、スパッタパワー密度が $1.27 \text{ W/cm}^2$ より大きく、成膜レート $\geq 18 \text{ nm/分}$ である。

●好ましくは、バリアー材料の主成分MとしてGeを用い、反応性スパッタ時のスパッタガスを少なくともArとN<sub>2</sub>を含む混合ガスとし、その複素屈折率 $n + ik$ の値が、 $1.7 \leq n \leq 3.8$ 、 $0 \leq k \leq 0.8$ の範囲を満たすように成膜を行う。より好ましくは、バリアー材料層を記録膜の基板側に形成する場合には $1.7 \leq n \leq 2.8$ 、 $0 \leq k \leq 0.3$ 、基板側でない場合には $1.7 \leq n \leq 3.8$ 、 $0 \leq k \leq 0.8$ を満たすように成膜条件を選ぶ。

●好ましくは、バリアー材料層の主成分として、記録層を構成する材料の内の少なくとも1つの元素を用い、その単元素ターゲットまたはその窒化物ターゲット、または窒酸化物ターゲット、または酸化物ターゲットを用いて、希ガスと窒素成分を含むガスの混合ガス中または希ガスと窒素成分を含むガスと酸素成分を含むガスの混合ガス中で反応性スパッタにより形成する。

●好ましくは、バリアー材料層の主成分として、記録層を構成する材料

そのままを用い、記録層を形成するためのターゲットまたはその窒化物ターゲット、または窒酸化物ターゲット、または酸化物ターゲットを用いて、希ガスと窒素成分を含むガスの混合ガス中または希ガスと窒素成分を含むガスと酸素成分を含むガスの混合ガス中で反応性スパッタにより形成する。

●好ましくは、バリアー材料層の主成分として、記録層を構成する材料そのままを用い、少なくとも記録層の形成開始部か終了部のいずれかにおいては、スパッタガス中の窒素成分を含むガス濃度を高める記録層成膜工程、もしくは窒素成分を含むガスと酸素成分を含むガスの濃度を高める記録層成膜工程の何れかにより達成する。

上記工程は当該記録層成膜工程における記録層部分の形成時には、窒素成分や酸素成分を含むガスの供給を止めてもよいことを含む。

#### 図面の簡単な説明

図1は、従来の4層構成の相変化光記録媒体の構成を示す断面図である。

図2は、本願発明の光学的情報記録媒体の構成例を示す断面図である。

図3は、本願発明の光学的情報記録媒体の別の構成例を示す断面図である。

図4は、本願発明の光学的情報記録媒体の別の構成例を示す断面図である。

図5は、本願発明の光学的情報記録媒体に適用されるGe-N層、またはGe-N-O材料層の適正な組成範囲を説明するための組成図である。

図6は、本願発明の光学的情報記録媒体の製造装置の構成例を示す図である。

図 7 は、本願発明の光学的情報記録媒体に情報信号を記録再生するためのレーザー変調波形の例を示す図である。

図 8 は 本願発明の光学的情報記録媒体に情報信号を記録再生するためのレーザー変調波形の別の例を示す図である。

図 9 は、本願発明の光学的情報記録媒体の別の製造装置の構成を示す図である。

図 1 0 は、スパッタガス圧による繰返し特性の違いを示す図である。

図 1 1 は、スパッタガス圧による繰返し特性の違いを示す図である。

図 1 2 は、スパッタガス圧による接着性の違いを示す図である。

図 1 3 は、スパッタガス圧による接着性の違いを示す図である。

図 1 4 は、スパッタガス中の窒素分圧と光学定数との関係を示す図である。

図 1 5 は、スパッタガス中の窒素分圧と光学定数との関係を示す図である。

図 1 6 は、スパッタガス全圧と光学定数との関係を示す図である。

- 1 … 基板
- 2 … 保護層
- 3 … 記録層
- 4 … 保護層
- 5 … 金属反射層
- 6 … オーバコート層
- 7 … 凹凸溝トラック
- 8 … バリヤー層
- 9 … 接着層
- 1 0 … 保護板

- 1 1・・・真空槽
- 1 2・・・電源切り替えスイッチ
- 1 3・・・直流電源
- 1 4・・・高周波電源
- 1 5・・・マッチング回路
- 1 6、1 7、1 8、1 9、カソード（水冷器を兼ねる）
- 2 0、2 1、2 2、2 3、スイッチ
- 2 4・・・排気口
- 2 5・・・配管
- 2 6・・・真空ポンプ
- 2 7・・・回転装置
- 2 8・・・回転軸
- 2 9・・・ディスクホルダー
- 3 0・・・シャッター
- 3 1・・・ガス配管
- 3 2、3 3、3 4、3 5、マスフローメーター
- 3 6、3 7、3 8、3 9、バルブ
- 4 0・・・A r ガスボンベ
- 4 1・・・K r ガスボンベ
- 4 2・・・O<sub>2</sub> ガスボンベ
- 4 3・・・N<sub>2</sub> ガスボンベ
- 4 4・・・絶縁体
- 4 5・・・G e - S b - T e ターゲット
- 4 6・・・Z n S - S i O<sub>2</sub> ターゲット
- 4 7・・・A l - C r ターゲット
- 4 8・・・G e ターゲット

- 4 9・・・真空容器
- 5 0・・・排気口
- 5 1・・・ガス供給口
- 5 2・・・基板
- 5 3・・・回転装置
- 5 4・・・スパッタターゲット
- 5 5・・・カソード

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の光学的情報記録媒体の1実施の形態を図2に示す。図2は、バリアー層を記録層の基板側に用いた場合の実施の形態である。

この実施の形態において、基板1は厚さ0.6mm、直径120mmのディスク状のポリカーボネイト樹脂基板である。基板に用いる材料としては、ポリカーボネイトが吸湿性が低い点やコストが低い点等のメリットで総合的に優れているが、これ以外にもガラス、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、塩化ビニール等も用いることができる。金属も用いられるが、この場合には基板を通じて記録光線を入射できないため、膜を形成した側から光を入射するべく、媒体の構造設計を行なわなければならない。いずれにせよ、基板の種類は、本発明を限定するものではない。

基板表面は光学的に十分平滑であるとともに、多層膜が形成される面にはスパイラル状の凹凸溝トラック7として例えば深さ70nm、溝部の幅0.74 $\mu$ m、ランド部の幅0.74 $\mu$ mのものがほぼ全面に形成されている。この溝の凹凸形状を案内として、情報信号を記録再生するためのレーザビームは、ディスク上の任意の位置へと移動できるように

なっている。レーザビームの案内方法には、このスパイラル状の溝あるいは同心円状に形成された溝を用いる連続サーボ方式や、周期的に並べられた信号ビット列を追跡するサンプルサーボ方式が知られ、当該レーザビームの案内方式に応じて、基板1には適宜、溝等が形成されるが、これも本発明の本質とは関係しない。

この実施の形態において、基板1の凹凸溝トラック7が形成された面上には、順に $ZnS-SiO_2$  ( $SiO_2$ : 20モル%) 混合物層からなる保護層2、 $Ge-N$ または $Ge-N-O$ を含むバリアー層8、 $Ge_2Sb_{2.3}Te_5$ 合金薄膜からなる記録層3、 $ZnS-SiO_2$  ( $SiO_2$ : 20モル%) 混合物層からなる保護層4、 $Al-Cr$  ( $Cr$ : 3at%) からなる金属反射層5が、いずれもスパッタ法により形成され、紫外線硬化樹脂を接着層9として、基板1と同じ樹脂板が保護板10として張り合わせられている。各層の厚さは、バリアー層8が $Ge-N$ の場合には、保護層2から金属反射層5まで順に、91nm、5nm、20nm、18nm、150nm、同様にバリアー層8が $Ge-N-O$ の場合には、86nm、20nm、20nm、18nm、150nmとした。

保護層2、4を形成する材料としては、誘電体材料が一般的であって、誘電体保護層と呼称する場合がある。 $ZnS-SiO_2$ 以外にも、従来より光記録媒体の保護層として用いられるものは、そのまま適用することが可能である。例えば $Al$ ,  $Mg$ ,  $Si$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Y$ 等の酸化物単独または複合酸化物等からなる酸化物層、 $Al$ ,  $B$ ,  $Nb$ ,  $Si$ ,  $Ta$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ 等の窒化物からなる窒化物層、 $ZnS$ ,  $PbS$ 等の硫化物からなる硫化物層、 $ZnSe$ 等のセレン化物層、 $SiC$ 等の炭化物層、 $CaF_2$ ,  $LaF$ 等のフッ化物からなるフッ化物層、あるいはこれらの間の混合物、例えば $ZnSe-SiO_2$ ,  $Si-N-O$ 等の材料層を用いることができる。

記録層 3 を形成する材料は、レーザ光線等のエネルギービームの照射を受けて可逆的な状態変化を生じる相変化材料であって、とりわけレーザ光線の照射でアモルファス-結晶間の可逆的相変化を生じるものが好ましい。代表的には  $\text{Ge-Sb-Te}$ 、 $\text{Ge-Te}$ 、 $\text{In-Sb-Te}$ 、 $\text{Sb-Te}$ 、 $\text{Ge-Sb-Te-Pd}$ 、 $\text{Ag-Sb-In-Te}$ 、 $\text{Ge-Bi-Sb-Te}$ 、 $\text{Ge-Bi-Te}$ 、 $\text{Ge-Sn-Te}$ 、 $\text{Ge-Sb-Te-Se}$ 、 $\text{Ge-Bi-Te-Se}$ 、 $\text{Ge-Te-Sn-Au}$ 、 $\text{Ge-Sb-Te-Cr}$ 、 $\text{In-Se}$ 、 $\text{In-Se-Co}$  等を含む系、あるいはこれらの系に酸素、窒素等のガス添加物を加えた系を用いることができる。

これらの薄膜は、通常成膜された時はアモルファス状態で、レーザ光線等のエネルギーを吸収して結晶化する。実際に記録媒体として用いる場合には、成膜時においてアモルファス状態である記録膜を、レーザ光照射やフラッシュ光照射等の方法で予め結晶化しておく。これにレーザ光線を細く絞って照射し、照射部をアモルファス化して光学定数を変化させることにより記録を行う。上記変化は、上記記録膜にさらに変化を与えない程度に弱くしたレーザ光線を、上記記録を行った変化部に照射し、反射光の強度変化、あるいは透過光の強度変化を検出して情報を再生する。情報を書き換える場合には、レーザ光線を照射し、記録されたアモルファス部分を再度結晶化することで記録マークを消去し、消去後に新たな記録マークを形成する。後述するように、消去動作と記録動作を記録媒体の 1 回転の内に行なうオーバーライトも可能である。

保護層 2 と記録層 3 との間にバリアー層 8 として位置する材料層は、上述したように記録層と保護層との間の原子拡散や化学反応を防止する働きを持つもので、記録膜と比較して、より高融点であること、緻密であること、記録層や誘電体保護層を構成する材料と反応や原子拡散を生

起にくい物質であることに加えて、いずれの層とも剥離をせず、またクラック等が生じにくい材料であることが必要である。例えば窒化物、酸化物、炭化物、窒酸化物、窒炭化物等、酸炭化物、窒炭化物等の内、上記性質を備えた物質が適するが、いずれも化学量論的化合物組成よりもやや酸素や窒素の少ない組成であることが望ましい。すなわち、例えば元素Mの化学量論的窒素化合物組成や窒酸化物をそれぞれ $M.N_{b_1}$ 、 $M.N_{b_1}-M.O_{d_1}$  ( $a, b, c, d$  は自然数) とするとき、バリアー層として用いる材料層の組成は、 $M.N_{b_1}$  ( $b_1 \leq b$ ) や  $M.N_{b_1}-M.O_{d_1}$  ( $b_1 \leq b$  かつ  $d_1 \leq d$ ) のように表されることが必要である。特に、記録膜の基板側でない側にバリアー層を適用する場合には、 $M.N_{b_2}$  ( $b_2 < b$ )、 $M.N_{b_2}-M.O_{d_2}$  ( $b_2 < b$  かつ  $d_2 \leq d$  または  $b_2 \leq b$  かつ  $d_2 < d$ ) であることが望ましい。

従って、 $Si-N$  や  $Al-N$  等や  $Si-O-N$  の組成物でも、その組成を  $Si_mN_{n_1}$  ( $m_1 \leq 4$ 、望ましくは  $m_1 < 4$ )、 $AlN_{n_2}$  ( $m_2 \leq 1$ 、望ましくは  $m_2 < 1$ )、 $Si_mN_{n_3}-SiO_{n_4}$  ( $m_3 \leq 4$  かつ  $m_4 \leq 2$ 、望ましくは  $m_3 < 4$  かつ  $m_4 \leq 2$  または  $m_3 \leq 4$  かつ  $m_4 < 2$ ) とすることで、バリアー層として適用できる可能性が大きくなる。

また、記録層の両側に形成する場合には、その記録層との接着性能はどちらの側に形成するかで異なった。記録層の基板側は比較的接着性が高く、その反対側では接着性が低かった。実験結果からは、記録層の基板側に形成する場合には、化学量論組成からのずれが大きい方が好ましかった。すなわち、バリアー材料を  $M.X_{b/a}$  ( $M$ : 比ガス元素  $M_1 M_2 \cdots$  の集合体、 $X$ : ガス元素  $X_1 X_2 \cdots$  の集合体) のように表すとき、ガス成分の割合  $b/(a+b)$  が、基板側のバリアー材料層において基板側とは反対側のバリアー材料層よりも相対的に大きくすることで耐候性にすぐれた媒体が構成できた。



ここでは、代表的にGe-NまたはGe-N-Oを代表的に用いた例を示す。Ge-NまたはGe-N-O層は、少なくともGeとNもしくはGeとNとOとを含めば良く、Ge-N-(O)、Ge-Si-N-(O)、Ge-Sb-N-(O)、Ge-Cr-N-(O)、Ge-Ti-N-(O)等のように他の元素を含有しても良い。当該他の元素としては、例えばAl, B, Ba, Bi, C, Ca, Ce, Cr, Dy, Eu, Ga, H, In, K, La, Mn, N, Nb, Ni, Pb, Pd, S, Si, Sb, Sn, Ta, Te, Ti, V, W, Yb, Zn, Zr等が挙げられる。

また、後述するが、バリアー層を形成する材料層として、記録膜を構成する材料組成の窒化物や窒酸化物で置き換えることもできる。例えば、記録層の主成分がAg, In, Sb, Teの3元から成る場合には、界面層をAg-N-(O)、Sb-N-(O)、In-N-(O)、Te-N-(O)あるいはこれらの間の混合物として、例えばAg-Sb-N-(O)等とすることも可能であるし、記録層の主成分がTe-Si-Geであれば、Si-N-(O)、Ge-N-(O)、Te-N-(O)あるいはこれらの間の混合物として例えばGe-Si-N-(O)とすることも可能である。Ge-NやGe-N-OにCrやAlの添加によって、接着性能の向上することが見いだされた。特にCr添加は著しい効果があった。添加濃度が5%程度から接着性の向上が見られ、接着性に優れたバリアー層を形成することの可能な製造条件が広がった。添加濃度が50%を越えると、サイクル性能が低下する傾向があった。

反射層5は、反射率が高く腐食性の低い材料から構成される。Al-Cr合金の代わりにAu, Al, Ag, Pd, Ni, Cr, Ta, Ti, Si, Co等を、単体またはこれらをベースとする合金として用いることができる。例えばAu-Cr, Au-Co, Al-Ta, Al-Ti,

A g - C r , N i - C r , A u - P d 等が好ましい。

上記説明では、バリアー層の適用位置として、基板側の誘電体保護層と記録層との界面に適用する例を示したが、図2の他の例として、図3に示した3A-3Hや、図4に示した4A-4Hのように、これ以外にも様々なバリエーションがある。これらの例では、最初の図に示した溝の形状、接着層、保護板は省略している。図3Aは図2と同じ構造であるが、比較上のわかりやすさを考えて再度示した。

例えばバリアー層を用いる場合においても、図3Aのように記録膜の基板側のみに用いるのだけではなく、反射層側に用いても(3B)、両側に用いても(3C)同様の効果を得ることができた。

また、バリアー層としてではなく、「バリアー材料を用いた保護層」として、下側の保護層全体(3D)、上側の保護層全体(3E)、両側の保護層全体(3F)に適用しても同様の効果を得ることができた。例えば3Fでは記録層3の両側の誘電体保護層2、4全体がバリアー材料であるGe-NまたはGe-N-Oを含む材料層で形成される。この場合、図では8と番号づけしている。

また記録層3の基板側にはバリアー層(ここではGe-NまたはGe-N-O層)を用い、反射層5側は保護層4全体をバリアー材料(ここではGe-NまたはGe-N-O層)とする構成(3G)や、反対に基板側は保護層2全体をバリアー材料(Ge-NまたはGe-N-O層)からなる層とし、反射層側にはバリアー層(Ge-NまたはGe-N-O層)を適用する構成(3H)も同様に効果が得られた。

上側の保護層を薄くして、記録層と金属反射層との距離を短く設計する急冷構成と呼ばれる構成では、上側を2層以上にすると非常に薄い層を積み重ねることになり膜厚の精度管理等の面で製造上好ましくない。この場合には、上側をすべてGe-NまたはGe-N-O層の単一層と

することで製造が簡単になるというメリットが生じる。

図4は、図3から反射層を取り去った構成であって、図4A-4Hは図3A-3Hに対応している。また、図3、図4に示した構成において、様々な見地から記録膜の基板側（光入射側）に、Auや半導体材料（例えばSi、Geやこれらをベースとした合金）からなる半透明の反射層を追加した構成等も可能（図示省略）である。

なお、図3、図4では、最上層にオーバコート層6を設けた構成を示しているが、オーバコート層6は光学的情報記録媒体の保護層及び記録層に対する水分、ほこり等の影響を抑制するために設けられるだけであって、例えばダミー基板を貼り合わせる構成、オーバコート層面を内側にして2枚を貼り合わせる構成等が通常の方法に従って適宜用いられる。また、図示は省略したが、貼り合わせには、ホットメルト接着剤または紫外線硬化樹脂等の接着剤が適用される。

バリアー層8であるGe-NまたはGe-N-O層は、サイクル性能を向上するという観点からは、記録層3の基板1側に形成する方が、より効果的であった。これは、基板側はレーザー光線の入射側であるから、レーザー照射によって、より温度が上がりやすく、組成変動が生じやすいためであり、バリアー層の効果が顕著になるものと思われる。

また、別の観点からは、バリアー層であるGe-NまたはGe-N-O層を記録膜の反射層側に形成した場合には、サイクル性能を向上するというメリットに加えて消去性能を向上するというメリットが得られた。これは、記録膜にレーザー光線を照射してアモルファス化する際において、一般に温度の低い部分から固化が開始されることと関係する。つまり、冷却が開始される側（通常、反射層側）の記録膜組成や界面状態が、生成するアモルファス固体の状態を決定する大きな要因になるからだと考えられる。すなわち、バリアー層によって保護層から記録層への原子

拡散が抑えられ、界面での記録膜組成がサイクル記録によっても保持されること等が考えられる。

従って、基板 1 が例えば金属のように光を透過しない材質であって、光を基板側から入射できない場合には、上記議論は逆になることに注意しなければならない。すなわち、この場合において、サイクル性能を重視するのならバリアー層である Ge-N または Ge-N-O 層は、記録層 3 の基板 1 と反対面に設ける方が効果的であり、消去性能を重視するのなら、バリアー層である Ge-N または Ge-N-O 層は、記録層 3 の基板 1 側の面に設ける方が効果的である。いずれにせよ、記録膜の両側に Ge-N または Ge-N-O 層を形成すると、上記 2 つのメリットが同時に達成される。

(表 1) は、図 3 A-3 H、4 A-4 H に対応する層構成を示している。表中、基板は Sub、保護層は DL、バリアー層は BL (GeN<sub>0</sub>)、記録層は AL、反射層は RL、オーバコート層は OC で表している。また保護層の中でもバリアー材料である Ge-N または Ge-N-O 層を適用する層は DL (GeN<sub>0</sub>) で表わし、バリアー材料層を適用しない層は単に DL として表わした。

次に、代表的なバリアー材料として、Ge-N、Ge-N-O 層の適正な組成範囲について述べる。図 4 は、本願発明で適用される Ge-N または Ge-N-O 材料層の組成範囲を示す三角ダイアグラムである。酸素を含まない Ge-N 材料の適正組成は Ge の濃度の下限値が 35 ~ 40 % であり、これよりも減少すると記録膜との接着性が低下し、加速環境試験によって剥離現象が見られた。

また、Ge の濃度の上限値は 90 % 程度であり、これ以上にすると記録消去の繰り返し過程において Ge が記録膜中に混入し、かえってサイクル性能を低下させる傾向があった。適正な Ge 濃度は Ge-N 層を記録膜の基板側に形成する場合と、その反対側に形成する場合とでは多少

異なっており、後者では前者よりも多少Ge濃度を高めに設定する方が接着性能が高かった。

例えばGe濃度の最適範囲は、前者では35%～60%であるのに対して、後者では40%～90%（望ましくは40%～65%）であった。両側を同一条件で形成しようとする場合には、Ge濃度は40%から60%が最適範囲となるが、本発明の方法では、両者を同一条件で形成する必然性はなく、35%～90%（望ましくは35%～65%）が有効な組成域と言える。65%～90%の範囲ではサイクル性能が相対的に低下する傾向があった。

酸素を含むGe-N-O系の場合は以下のようなものである。Ge-N-O保護層におけるGeとNとOの平均組成比は、Ge-N-Oの三元組成を示す図5の三角ダイアグラムに示すように、A1, B1～B5, C1～C5, D1～D5, E1～E5, F1～F5, G1～G5, H1～H3の各組成点を用いて説明することができる。

B2 (Ge 89.7N 9.8O 0.5)、B3 (Ge 86.6N 6.7O 6.7)、B4 (Ge 83.4N 3.3O 13.3)

C2 (Ge 64.4N 33.8O 1.8)、C3 (Ge 58.8N 20.6O 20.6)、C4 (Ge 53.9N 9.2O 36.9)

D2 (Ge 59.5N 38.5O 2.0)、D3 (Ge 53.8N 23.1O 23.1)、D4 (Ge 48.8N 10.2O 41.0)

E2 (Ge 49.6N 47.9O 2.5)、E3 (Ge 45.4N 27.3O 27.3)、E4 (Ge 42.3N 11.5O 46.2)

F2 (Ge 42.4N 54.7O 2.9)、F3 (Ge 38.4N 30.8O 30.8)、F4 (Ge 35.5N 12.9O 51.6)

G2 (Ge 34.8N 62.0O 3.2)、G3 (Ge 32.6N 33.7O 33.7)、G4 (Ge 31.1N 13.8O 55.1) は、

組成点 B 1 (G e 90.0 N 10.0) と 組成点 B 5 (G e 80.0 O 20.0) とを  
結ぶ組成線、B 1 - B 5、

組成点 C 1 (G e 65.0 N 35.0) と 組成点 C 5 (G e 50.0 O 50.0) とを  
結ぶ組成線、C 1 - C 5、

組成点 D 1 (G e 60.0 N 40.0) と 組成点 D 5 (G e 45.0 O 55.0) とを  
結ぶ組成線、D 1 - D 5、

組成点 E 1 (G e 50.0 N 50.0) と 組成点 E 5 (G e 40.0 O 60.0) とを  
結ぶ組成線、E 1 - E 5、

組成点 F 1 (G e 42.9 N 57.1) と 組成点 F 5 (G e 33.3 O 66.7) とを  
結ぶ組成線、F 1 - F 5、

組成点 G 1 (G e 35.0 N 65.0) と 組成点 G 5 (G e 30.0 O 70.0) とを  
結ぶ組成線、G 1 - G 5、

組成点 A 1 (G e 100) と 組成点 H 2 (N 95.0 O 5.0) とを  
結ぶ組成線、A 1 - H 2、

組成点 A 1 (G e 100) と 組成点 H 3 (N 50.0 O 50.0) とを  
結ぶ組成線、A 1 - H 3

組成点 A 1 (G e 100) と 組成点 H 4 (N 20.0 O 80.0) とを  
結ぶ組成線、A 1 - H 4

が互いに交差する組成点で定義されるものである。

すなわち、G e - N - O 層における G e と N と O の平均組成比は、G e - N - O の三元組成を示す図 5 の三角ダイアグラムにおいて、4 つの組成点 B 1, B 4, G 4, G 1 で囲まれた範囲内が好ましい。この範囲では、上述したようにサイクル性能の向上、消去性能の向上に効果があった。

G e - N 層の場合と同じように、G e - N - O 膜の場合も、記録膜の

基板側でない側（レーザー光線の入射側ではない側）に形成する場合には、記録消去の過程において、Ge原子が記録層に混入する可能性は小さくなり、かなりGe濃度の高い組成域まで適用することができた。逆に、記録層の基板側（レーザー光線の入射側）に形成する場合には、Ge原子が記録層に混入する可能性は大きくなり、あまりGe濃度の高い組成域まで適用することは好ましくなかった。

従って、前述の組成領域B1-B4-G4-G1の中であっても、記録層の基板側（レーザー光線の入射側）に形成する場合には、上記4つの組成点D1, D4, G4, G1で囲まれる組成領域が好ましく、記録層の基板側でない側（レーザー光線の入射側ではない側）に形成する場合には、上記4つの組成点B1, B4, F4, F1で囲まれる組成領域（望ましくはC1, C4, F4, F1）がより好ましかった。

組成線B1-B4よりもGe濃度が高くなると、記録層へのGe原子の混入が生じる可能性が大きくなり、記録層の特性を変化させる場合があった。逆に組成線G1-G4よりもGe濃度が低くなりすぎると膜中にガス状態で取り込まれる酸素や窒素が多くなるので、例えばレーザー加熱の際に記録層との界面に放出されてGe-N-O保護層と記録層との剥離の原因をなす等の課題を生じる場合があった。しかし、何れにしてもGe-N-O保護層を記録層の少なくとも片側の面に備えた構成であれば、所定の効果は得られた。

酸素と窒素の成分比は、記録デバイスの構造を決定する際に必要な光学定数（屈折率）に合わせて選ぶことができる。例えば、Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-GeO<sub>2</sub>組成線の場合には、複素屈折率 $n + ik$ の実部 $n$ 、虚部 $k$ ともGe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>側によるほど大きくなり、GeO<sub>2</sub>側によるほど小さくなる。したがって、大きい $n$ 、 $k$ が必要な場合には窒素の多い組成、小さい $n$ 、 $k$ が必要な場合には酸素の多い組成を選ぶことができる。

ただしGeO<sub>2</sub>濃度を高くするにしたがって、膜の融点が徐々に低下する。融点が低くなりすぎると、レーザ照射の繰り返しにより変形を生じたり、記録層と混ざりあったりすることになるので保護層としては好ましい方向ではない。また、GeO<sub>2</sub>そのものは比較的水に溶けやすい性質をもつので、GeO<sub>2</sub>濃度が高くなると耐湿性が低下するという課題が生じる。

上述した組成点B1, B4, G4, G1で囲まれた組成範囲内（組成点B1, B4, C1, C4, G4, G1に加えて例えばGe35N30O35、Ge37N18O45、Ge40N55O5）では、良好な耐湿性とサイクル性能を確認できた。ただし、繰り返し性能の観点からは、相対的に酸素成分の少ない領域B1-B3-G3-G1（組成点B1, B3, G3, G1に加えて、例えばGe40N40O20, Ge42N53O5, Ge35N35O30）では、良好な繰り返し性能を確認できた。

酸素濃度の低い組成、例えば組成線A1-H2よりも酸素成分の少ない組成ではやや剛性が大きくなるためか、酸素成分の多い組成に比べるとややクラックや剥離が生じやすくなる傾向があったが、わずかに酸素を含ませることで、剥離やクラックの発生を防止する効果があった。ただし、後述するように、たとえ組成線A1-H2よりも酸素の少ない組成であっても、Ge-N-(O)層の厚さが300nm程度であれば実用上の問題はなく、この領域も適用可能である。

Ge-NまたはGe-N-O層をバリアー層として適用する場合には、その膜厚は、少なくとも1nm以上であることが必要で、望ましくは2nm以上、さらに望ましくは5nm以上が適当であった。1nmより薄くなると拡散を抑制する効果が低下した。また、2nmと5nmの違いはパワーに対する許容幅であって、2nmよりも5nmの方が高いパワーでも拡散や化学反応に基づくと思われるサイクル性能の向上効果が得



られ、5 nmあれば基本的な拡散抑制効果は十分得られた。ただし20 nm以上とすると、上記効果がより再現性よく得られた。

Ge-NまたはGe-N-O層を保護層として用いる場合は、バリア層の場合よりも、厚い膜を形成する必要がある。通常の光ディスクでは、誘電体保護層の膜厚としてはせいぜい300 nmが形成できれば十分である。従って、Ge-NまたはGe-N-O保護層の膜厚も300 nm程度までが適用されるが、Ge-NまたはGe-N-O膜ではとくに問題なく形成でき、ひび割れ等は観察されなかった。また、この観点では酸素を含む材料系の方がクラックが入りにくいという利点が見られた。酸素が入ることで構造柔軟性が向上するからだと考えられる。

次に、上記光学的情報記録媒体の製造方法についての説明を行なう。本発明の記録媒体を構成する多層膜は、真空蒸着、DCスパッタリング、マグネトロンスパッタリング、レーザースパッタリング、イオンプレーティング、CVD等の気相堆積方法で形成することができるが、ここではDCならびにマグネトロンスパッタリング法を用いた例について述べる。

図6は、上記光学的情報記録媒体を製造するための装置の1つの実施の形態を示すものであって、極おおまかな構成を示している。まず、スパッタ室の真空槽11は陽極となっていて、電源切り替えスイッチ12を介して直流電源13のプラス側、または高周波電源14に接続されているマッチング回路15に切り替え接続される。これによって、直流放電によるDCスパッタリングと、高周波放電によるRFスパッタリングのいずれもが可能となる。マッチング回路15は、スパッタ室内インピーダンスと電源側のインピーダンスとのマッチングを図るものである。

真空槽11の底部には、水冷器を兼ねた4つの陰極16、17、18、19（但し18、19は図示省略）が設けてある。各陰極16、17、18、19は、周囲に絶縁体44が設けられて陽極から絶縁されている

とともに、スイッチ 20、21、22、23（但し 22、23 は図示省略）を介して接地できるようになっている。

陰極 16、17、18、19 には、銅製のバックングプレートにボンディングされた Ge-Sb-Te 合金ターゲット 45、ZnS-SiO<sub>2</sub>（SiO<sub>2</sub>: 20 モル%）混合物ターゲット 46、Al-Cr（Cr: 3 原子%）合金ターゲット 47、Ge ターゲット 48 がそれぞれ Oリングを介してネジで固着されている。各ターゲットは直径 100 mm、厚さ 6 mm の円盤状のものとした。また、陰極 16、17、18、19 内には永久磁石（図示省略）が収納されており、マグネトロン放電が可能になっている。

真空槽 11 の横には排気口 24 が設けてあり、この排気口 24 に配管 25 を介して真空ポンプ 26 が接続してあって、スパッタ室を高真空に排気できるようになっている。また、真空槽 11 の上部には、回転装置 27 が備えられている。回転装置 27 の回転軸 28 には、ディスクホルダー 29 が取り付けられてあり、このディスクホルダー 29 に前述のディスク基板 1 を装着している。30 はシャッターであって、プリスパッタはこのシャッター 30 を閉じて行う。また、スパッタの開始、終了はこのシャッター 30 の開閉をもって制御した。

真空槽 11 には、スパッタガスを供給するためのガス配管 31 が接続されていて、ガス配管 31 のもう一方の側は、マスフローメーター 32、33、34、35、バルブ 36、37、38、39 を介して、それぞれ Ar ガスボンベ 40、Kr ガスボンベ 41、O<sub>2</sub> ガスボンベ 42、N<sub>2</sub> ガスボンベ 43 へ接続されている。これによって、通常の Ar ガス雰囲気でのスパッタリングの他に、Kr ガス雰囲気やこれらと N<sub>2</sub> ガスとの混合ガス雰囲気（例えば Ar + N<sub>2</sub>）、これらと O<sub>2</sub> ガスとの混合ガス雰囲気（例えば Ar + N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>）でのスパッタリングを実施することができる。な

お、窒素成分を含むガスであればN<sub>2</sub>に限らず例えばアンモニア等もあるが、装置汚染等を考慮すると一般的にはN<sub>2</sub>ガスが好ましい。Ge-N-O層を形成する場合には、NとOを同時に含むガスとして、N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>等を用い、Arとこれらのガスの混合ガス中でスパッタすることも可能である。

この装置を使って、本発明の光学的情報記録媒体の一実施の形態として図3Aで説明した構造の光学的情報記録媒体を製造した方法を以下に示す。ここではバリアー層として、Ge-N層またはGe-N-O層を記録層の基板側に備えた例を並行して説明する（以下、特に断わりの無い場合はGe-N、Ge-N-Oの順である）。

まず、真空ポンプ26を稼働させ、真空槽内を $1 \times 10^{-6}$  Torr以下の高真空に排気した。次に、メインバルブを絞ると共にArガスを導入して真空槽内を1 m Torrの真空度とし、ディスクホルダー29を回転させ、電源スイッチをオンにし、ZnS-SiO<sub>2</sub>ターゲット陰極46、17でRF放電を開始させた。500 Wのパワーで5分間プリスパッタを行い、放電が安定した後にシャッター30を開き、所定の厚さ（本実施の形態では前述したように91 nmまたは86 nm）のZnS-SiO<sub>2</sub>膜を基板1上に堆積させた後、シャッター30を閉じ、ZnS-SiO<sub>2</sub>の保護層2を溝トラック部7を備えた基板1上に形成した。

放電を終了させ、一旦メインバルブを全開にし、真空度を再度 $1 \times 10^{-6}$  Torrに戻した後、再度メインバルブを絞り、今度はArガスとN<sub>2</sub>ガスを50%ずつの割合で導入し、全圧を20 m Torrとした。次に、Geターゲット陰極48、19でRF放電を開始させ、5分間のプリスパッタの後、シャッター30を開き500 Wのパワーで反応性スパッタを行い、先ほどのZnS-SiO<sub>2</sub>保護層2の上に所定厚さ（本実施の形態では前述したように5 nmまたは20 nm）のGe-Nを主成分

とするバリアー層 8 を形成した（シャッター 30 の開閉操作、バルブ操作は以下の層でも同様なので説明は省略する）。Ge-N-O を主成分とするバリアー層を形成する場合には、上記行程で、Ar ガスと N<sub>2</sub> ガスを 50 % ずつの割合で導入する代わりに、今度は Ar ガスと N<sub>2</sub> ガスと O<sub>2</sub> ガスを 49.5 %、49.5 %、1 % ずつの圧力比で導入した点のみが変わるだけで、同様に後続の行程を行った。

Ge は窒化物よりも酸化物を形成する傾向が大きいので、例えば O<sub>2</sub> の濃度は N<sub>2</sub> に比べて、はるかに小さく設定することができる。場合によっては、導入ガスを Ar ガスと N 成分を含むガスとの混合ガスとするだけでも、酸素を含む Ge-N 膜、すなわち Ge-N-O 層を形成することができる場合がある。この場合には、ガス導入前の真空度を所定の範囲内に設定する等の管理をすることで、Ge-N-O 層中の O 濃度を望ましい組成に制御することができる。

Ge-N 膜や Ge-N-O 膜の組成は、オージェ電子分光法（AES）、ラザフォード・バック・スキャタリング法（RBS）、誘導結合高周波プラズマ分光分析法（ICP）等を組み合わせて同定することが可能であり、この場合の組成はそれぞれ Ge<sub>44</sub>N<sub>56</sub>、Ge<sub>40</sub>N<sub>40</sub>O<sub>20</sub> であった。

次に、Ge-Sb-Te ターゲット陰極 45、16 で DC 放電を開始させ、記録層 3 を形成した。Ar ガスを導入し、真空度を 0.5 mTorr として 100 W のパワーで所定の膜厚（本実施の形態では前述したように 20 nm）になるようにスパッタを行なった。形成された記録層 3 の膜は、アモルファス状態であった。

次に、上側の保護層 4 の ZnS-SiO<sub>2</sub> 膜を、第 1 層目の下側保護層 2 と同様の条件で所定の厚さ（本実施の形態では前述したように 18 nm）に形成した。最後に、Al-Cr ターゲット 47 を 2 mTorr の

Ar 雰囲気中で、300WのパワーでDCスパッタし、Al-Cr合金膜をこれも所定の厚さ（本実施の形態では前述したように150nm）に堆積させ金属反射層5とし、所定の5層構成の多層膜をディスク基板1上に形成した。

形成された媒体を真空槽11から取り出し、紫外線硬化樹脂を金属反射層5の上に塗布し、泡が生じないように注意しながらダミー基板を貼り合わせた。この状態で紫外線を照射し紫外線硬化樹脂の塗布層を硬化させ、接着層9と保護板10を備えた密着構造が完成できた。

なお、上記の例では、Ge-NまたはGe-N-Oバリアー層を形成する方法として、金属Geをターゲットとし、Arガスと窒素ガスの混合ガスまたはArガスと窒素ガスと酸素ガスの混合ガスを用いて、反応性スパッタ法で成膜する例を示したが、別の方法もある。

金属Geではなく、Ge-N化合物（Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が好ましい）をターゲットとし、希ガスと窒素を含む混合ガス中で反応性スパッタリングにより製造する方法、あるいはGe-O化合物（GeO、GeO<sub>2</sub>が好ましい）をターゲットとして希ガスと窒素の混合ガス中または希ガスと窒素を含むガスと酸素を含むガスとの混合ガス中で反応性スパッタリングにより製造する方法、あるいはGe-N-O化合物（例えばGe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とGeO<sub>2</sub>やGeOとの混合物）をターゲットとして希ガスと窒素を含むガスとの混合ガス中または希ガスと窒素を含むガスと酸素を含むガスとの混合ガス中で反応性スパッタリングにより製造する方法も適用できる。

成膜中、スパッタガス中やチェンバー内に含まれるAr、H、Si、C等の不純物がバリアー層8中に含まれる場合、これらの不純物濃度が10at%程度以下であれば、不純物が含まれていない場合と同様の効果を得ることができた。即ち、バリアー層8を成す窒化物または窒酸化物に含まれる不純物濃度は10at%程度以下とすることが望ましい。

ただし、積極的に特性を向上させる添加物の場合には、その濃度はこの限りではない。例えば、Crの場合には最大Ge濃度と同等まで添加することが可能であり、記録膜等との接着性の向上に大きく寄与した。

上記バリアー層を形成する第2の方法としては、例えばターゲットとして記録層の材料を適用し、記録層の構成元素の窒化物や窒酸化物を形成することで、バリアー層とすることができる。例えばGe-Sb-Te系の記録層であれば、Ge-Te-Sb合金ターゲットを用いて、Ge-Sb-Te-NやGe-Sb-Te-N-Oを形成することが可能である。この方法の場合には、例えば、まず保護層を形成した後、Ge-Sb-Teターゲットを用いてAr+N<sub>2</sub>混合ガス中で反応性スパッタを行い、Ge-Sb-Te-N膜を所定の厚さに形成した後、スパッタガスをArとしてGe-Sb-Te記録層を形成するという行程により1つのターゲットでバリアー層と記録層を形成することができる。

この実施の形態において、記録層の形成工程を不活性ガス雰囲気中で行なう例を示したが、記録層に窒素を含有させることも可能である。この場合にはN<sub>2</sub>分圧を適正化し、記録層を形成する場合にはバリアー層を形成する際に比べて、十分小さいN<sub>2</sub>濃度を選ぶことで、バリアー層、窒素を含む記録層を積層することができる。ここでは、図3Aに示した構成の光学的情報記録媒体の製造の例を示したが、例えば図3Fのように、記録層3の両方の面にバリアー材料からなる保護層を有する構成の場合には、窒化物または窒酸化物保護層・記録層・窒化物または窒酸化物保護層を上記行程に準じて成膜することができる。

また、例えば図3Eのように記録層3の上面にのみバリアー材料からなる保護層を形成する場合には、当然、記録層・窒化物または窒酸化物保護層の順番に成膜することができる。この方法の場合には、記録層とバリアー層または保護層の組成が共通することから、化学反応や相互拡

散の心配が小さく、高い接着性が得られやすい。この考えの延長に、例えば、 $Ge-Sb-Te$  記録層を用いる場合には、その構成元素である  $Te$  や  $Sb$  の窒化物や窒酸化物をバリアー層や保護層そのものとして適用することが有力であることがわかった。この場合には、金属  $Te$  及び金属  $Sb$  をターゲット材料とし、 $Te-N$ 、 $Te-N-O$  及び  $Sb-N$ 、 $Sb-N-O$  が、それぞれ選択的に独立形成が可能であり、何れの場合も  $Ge-N-O$  層に準じた効果があった。これら窒化物や窒酸化物を用いたバリアー層や保護層は、例えば前述の  $Ge-N-O$  に例示したように、窒素元素、酸素元素、金属元素の組成比は、化学量論的組成に限るものではない。

なお、本願発明の要旨とするところは、熱印加時に記録層の構成元素及び／または誘電体材料層の構成元素の物質移動を抑制し、記録層及び／または誘電体材料層との接着性に優れる層を、記録層の少なくとも一方の面に密着形成する点であり、この要請を満足すれば何等記録層の構成元素の窒酸化物に限らず、炭化物やフッ化物であっても適用可能である。例えば、誘電体保護層の構成元素（例えば  $Zn-N$ 、 $Zn-N-O$  等）であっても良く、また窒酸化物以外の化合物との混合でも適用できることが予想できる。 $Ge-N$  膜ならびに  $Ge-N-O$  膜は  $Ge$  を含まない  $In-Sb-Te$  や  $Ag-In-Sb-Te$  系等の記録材料を用いる場合においても有効であった。

次に、作製した記録媒体を初期化した。初期化は、以下に示すようにレーザ照射により行なったが、それ以外の方法、例えばフラッシュ露光による方法も適用できる。ここでは、ディスク媒体を線速  $5\text{ m/s}$  で等速度回転させ、波長  $780\text{ nm}$  のレーザ光線をディスク面上で  $1\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ （半値幅）の長円形スポットになるように成形し、その長い方向が半径方向になるように配置し、 $30\text{ }\mu\text{m/回転}$  のピッチでディス

ク外周部から内周部へと順次結晶化作業を行なった。

これによって、本願発明の1実施の形態の光学的情報記録媒体を製造する方法が示された。以上に述べた方法は、ディスクの層数や膜厚が変化しても本質的に同じである。また、図3、図4に示した様々な構成の媒体も、同様に形成することができる。

また、記録層を複数積層した構成の多層記録可能なディスクや、2枚のディスクを背面で貼合わせた構成の両面から記録再生が可能なディスクにおいても、本発明は適用可能である。

次に、上記のようにして作製した光学的情報記録媒体上に信号を記録し、再生する方法について説明する。記録特性の評価には、波長680nmの半導体レーザ光源と、開口数0.6の対物レンズとを搭載した光ヘッドと、その光ヘッドを記録媒体の任意の位置に導くためのリニアーマーターと、位置制御するためのトラッキング・サーボ機構及びその回路と、光ヘッドの姿勢を制御しレーザースポットを記録膜面に照射するためのフォーカシング・サーボ機構及びその回路と、レーザのパワーを変調するためのレーザドライブ回路と、再生信号のジッター値を測定するためのタイムインターバルアナライザーと、光ディスクを回転させるための回転制御機構とを備えたデッキを用いた。

信号の記録またはオーバーライトに際しては、まずディスクを所定の回転速度で回転させ、リニアーマーターを働かせて光ヘッドを任意のトラック位置まで動かし、次にフォーカスサーボ機構を働かせてレーザースポットを記録膜面にフォーカスさせ、次にトラッキングサーボ機構を働かせてレーザビームを任意のトラックにトラッキングさせる。次に、レーザドライブ回路を働かせレーザ出力を図7に示すように、情報信号に応じて、相対的に照射エネルギーの大きなパワーレベルを有するアモルファス化パルス部と、相対的にエネルギーの小さいパワーレベルを有



する結晶化パルス部との間でパワー変調を施し、上記光学的情報記録媒体に照射することにより、アモルファス状態の部分と結晶状態の部分が交互に存在する状態を形成した。

なお、ピークパルス部は、さらに狭いパルス列で形成された、通常マルチパルスと呼ばれる構成とした。アモルファス化パルス部で照射された部分は瞬時、熔融した後、急冷却されてアモルファス状態となり、結晶化パルス部で照射された部分は、アニールされて結晶状態となる。

次に、信号の再生に際しては、上記レーザービームの照射パワーを、結晶化で用いたパワーレベルよりも低い、上記光学的情報記録媒体にさらなる変化を付加しない程度の再生パワーレベルとして、前述の光学的な変化を生じた部分に照射し、反射光または透過光が、アモルファス状態か結晶状態かの状態の差に応じて呈する強度の変化を検出器で受け取って検出した。

なお、パルスの波形は図7に示したものに限定されるわけではなく、例えば図8に示すように、(A)アモルファス化パルスをアモルファス化パワーレベルと再生パワー以下のレベルとの間で変調する、(B)先頭パルスと最終パルスのパルス幅のみを中間部のパルス幅よりも相対的に長くする、(C)アモルファス化パルス幅を均等にする、または(D)アモルファス化時にパルス変調せずに照射する、(E)アモルファス化パルスの前後の両方または、いずれか一方に、必ず再生パワーレベル以下にする期間を設ける、またはこれらの波形を組み合わせる等、各種の記録・再生・消去方式が適用できる。

信号方式はE F Mで、最短記録マーク長は $0.61\mu\text{m}$ 、最短ビット長は $0.41\mu\text{m}$ である。ディスクをターンテーブルに固定して $2045\text{rpm}$ で回転させ、記録半径 $28\text{mm}$ の位置(線速度 $6\text{m/s}$ )で溝トラックにマーク長を $3\text{T}\sim 11\text{T}$ の範囲でランダムに記録するランダ

ム信号のオーバーライトを繰り返し行い、信号振幅の変化、ジッター値（ $3T \sim 11T$ の各信号マークのジッター値の標準偏差 $\sigma$ の和 $\sigma_{\text{sum}}$ のウィンドウ幅 $T_w (=34 \text{ ns})$ に対する割合（ $\sigma_{\text{sum}}/T_w$ ）であって、 $12.8\%$ 以下で有ればよいとしている）の変化を調べた。

比較のために、本実施の形態の構成の2枚のディスク（A）（A1：Ge-Nバリアー層ディスクとA2：Ge-N-Oバリアー層ディスク）に加え、ディスクAからGe-NまたはGe-N-Oバリアー層を除いた従来構成のディスク（B）と、実施の形態の構成（A）のGe-NまたはGe-N-Oバリアー層の代わりに、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面層を形成した従来構成のディスク（C）とを試作し、併せて評価を行なった。

評価項目の第1は、10万回の繰り返し記録を行なった後でのジッター値（マーク前端－前端間のジッターとマーク後端－後端間のジッターを独立に測定する方法によった）で、マーク前端－前端間のジッターとマーク後端－後端間のジッターの双方ともが基準値以下で、ほとんど変化が見られない場合に◎、変化はするがジッターそのものの値が基準値以下にとどまっている場合を○、10万回で基準を若干でもオーバーする場合を△、1万回で既に基準をオーバーする場合を×で表した。評価パワーは、初期のジッター値が $12.8\%$ 以下を満足する下限ジッター値となる場合よりも $10\%$ 程度高く設定している。

評価項目の第2は、上の試験トラックで10万回の繰り返しを行なった後での振幅を観察した結果であって、ほとんど変化がみられない場合を◎、 $10\%$ 程度以下の変化がみられたものが○、 $20\%$ 程度の変化がみられたものを△、それ以上に大きく低下したものを×とした。

評価項目の第3は、耐候性である。試作したディスクを $90^\circ\text{C}$ 、 $80\% \text{ RH}$ の高温高湿度環境に200時間及び400時間放置した後で、顕微鏡による観察を行なった。400時間でも全く異常が見られなかった。

場合を◎、200時間以降にわずかにはがれ等が見られた場合を○、200時間でわずかな剥がれが観察された場合を△、200時間までに大きな剥がれの見られた場合を×とした。

以上の結果を(表2)に示す。これより、本願発明の構成では従来構成に比べて、繰り返し特性、耐候性ともに優れた特性が得られることがわかった。

次に、消去性能に対するバリアー層の効果を確かめるために、比較実験を行った結果を示す。(表1)における記録層の反射層側にだけバリアー層を用いた図3Bの構成のディスク(D)と、記録層の両側にバリアー層を用いた図3Cの構成のディスク(E)を上記の方法で作製し、初期化处理までを行った。反射層や記録層の組成は上記ディスク(A)、(B)と同じである。

ディスク(D1)、ディスク(D2)は、基板の上にZnS-SiO<sub>2</sub>保護層(86nm)、Ge-Sb-Te記録層(20nm)、Ge-NまたはGe-N-Oバリアー層(5nm)、ZnS-SiO<sub>2</sub>保護層(18nm)、Al-Cr反射層(150nm)を積層した層構成とし、ディスク(E1)、ディスク(E2)は、基板の上にZnS-SiO<sub>2</sub>保護層(86nm)、Ge-NまたはGe-N-Oバリアー層(5nm)、Ge-Sb-Te記録層(20nm)、Ge-NまたはGe-N-Oバリアー層(5nm)、ZnS-SiO<sub>2</sub>保護層(12nm)、Al-Cr反射層(150nm)を積層した層構成とした。

ここで、記録層の反射層側に形成するGe-NまたはGe-N-O層の場合には、基板側に形成する場合よりもN<sub>2</sub>ガスのArガスに対する圧力比を下げ、Arガス80%に対してN<sub>2</sub>ガス20%、またはArガス80%に対してN<sub>2</sub>ガス19.5%、O<sub>2</sub>ガス0.5%の割合で導入し、全圧を20mTorrとしてスパッタを行った。この結果、反射層側のG

e-N層の平均組成はGe<sub>65</sub>N<sub>35</sub>、Ge-N-O層の組成はGe<sub>60</sub>N<sub>30</sub>O<sub>10</sub>であった。

以上のディスクA～Eまでのディスクを線速度6 m/sで回転させ、上記の方法に準じた記録を行った。ここでは3 Tマークの長さの単一信号を記録し、C/N比を測定した後、直ちに11 T信号のオーバーライト記録を行って、3 T信号を消去し、3 T信号の減衰比（消去率）を測定した。次に、新たな信号記録を行った後、今度は90℃のドライオープン中に放置した後に11 T信号のオーバーライト記録を行って、消去率を測定した。放置時間は100 H、200 Hの2条件とした。その結果を（表3）に示す。

（表3）中、◎は35 dB以上の十分高い消去比が得られたことを示す。また○は30 dB以上、△は26 dB以上の消去率が得られたこと、×は消去率が26 dB以下に低下したことを示す。これより、Ge-NまたはGe-N-Oバリアー層を適用することで消去性能が向上することが示された。とくに、記録層の反射層側に形成した場合には高い効果の得られることが示された。

以下、より詳しい実験データに基づき、本発明を詳述する。図9は、以下の実験に用いた成膜装置の概略を示す図である。真空容器49には排気口50を通して真空ポンプ（図示省略）を接続しており、真空容器49内を高真空に保つことができるようになっている。ガス供給口51からは、一定流量のArガス、窒素ガス、酸素ガスまたはこれらの混合ガスを必要に応じて適宜供給することができるようになっている。図中52は基板であり、基板52を回転させるための駆動装置53に取り付けられている。54はスパッタターゲットであり、陰極55に接続されている。ここでは、ターゲットとして直径10 cm厚さ6 mmのディスク状のものをを用いた。陰極55は、図示は省略したが、スイッチを通し

て直流電源または高周波電源に接続されている。また、真空容器49を接地することにより、真空容器49及び基板52は陽極に保たれている。

(具体例1)

図3Aおよび3Bの層構成を有する光ディスク((表4)中のディスク(1), ディスク(3))を試作した。記録層3は、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2.3</sub>Te<sub>5</sub>合金を主成分とする相変化材料、誘電体保護層2, 4はZnS-SiO<sub>2</sub>膜であって、成膜に際しては、Arガスの全圧がそれぞれ1.0mTorr、0.5mTorrとなるように一定の流量で供給し、陰極55にそれぞれDC1.27W/cm<sup>2</sup>、RF6.37W/m<sup>2</sup>のパワーを投入して行った。また、反射層(AlCr)5を成膜する際は、Arガスを全圧3.0mTorrになるように供給し、DC4.45W/cm<sup>2</sup>のパワーを投入して行った。

ディスク(1)では、誘電体保護層の成膜に引き続きバリアー層8を成膜し、ディスク(3)では、記録層3の成膜に引き続きバリアー層8を成膜する。この際、ターゲットにはGeを用い、スパッタガスをArと窒素の混合物とした。またスパッタガス圧は20mTorr、スパッタガス中のArと窒素の分圧比は2:1、スパッタパワーはRF700Wとした。ターゲットが直径10cmの円盤状であるから、スパッタパワー密度に換算すると6.37W/cm<sup>2</sup>となる。

各層の膜厚は、ディスク(1)では、誘電体層2が86nm、バリアー層8が5nm、記録層3が20nm、誘電体層4が17.7nm、反射層5が150nmであり、ディスク(3)では、誘電体層2が91nm、記録層3が20nm、バリアー層8が10nm、誘電体層4が15.2nm、反射層5が150nmである。なお、比較例として、バリアー層を有さない図1の従来構成も同様に準備して比較検討した(ディス

ク(0))。ディスク(0)では、誘電体層2、4はZnSとSiO<sub>2</sub>の混合物で、それぞれの層の膜厚をそれぞれ91nm、17.7nmとした。また記録層3はGe<sub>2</sub>Sb<sub>2.3</sub>Te<sub>5</sub>合金で膜厚を20nm、反射層5はAlCrで150nmとした。

これらの繰り返し特性を(表4)に示した。この表における繰り返し記録特性は、先に述べたように、EFM信号方式により最短マーク長が0.61μmとなる場合について3T~11Tのマークを記録し、マークの前端間及び後端間のジッター値をウィンドウ幅Tで割った値(以下ジッター値)を調べたものである。その結果、15万回の繰り返し記録後で前端間及び後端間共に13%を越えないものを◎、15万回後で前端間及び後端間のジッター値のうち少なくとも一方が13%を越えたが、10万回の繰り返し後では13%を越えなかったものを○、10万回の繰り返し後で前端間及び後端間のうち少なくとも一方が13%を越えたものを×として示した。これより、バリアー層8を設けた本発明の構成を有するディスクでは、従来例に比べて繰り返し特性が向上していることがわかる。

#### (具体例2)

具体例1で、(表4)中のディスク(1)の基板側の保護層をすべてGe-NまたはGe-N-O層としたディスク(5)を形成した(従って、記録層の基板側は91nm厚のGe-NまたはGe-N-O保護層となる)。また、(表4)中のディスク(3)の反射層側の保護層をすべてGe-NまたはGe-N-O層としたディスク(6)を形成した(従って、記録層の反射層側は25.2nm厚のGe-NまたはGe-N-O保護層となる)。これらのディスクを、具体例1と同様の方法で繰り返し特性を調べたが、いずれも同様に◎の結果が得られた。すなわち

Ge-NまたはGe-N-O層を保護層として必要な厚さまで成膜可能であること、また、その場合でも、優れた繰り返し性能の得られることが示された。

(具体例 3)

次に、記録層 3 を Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2.3</sub>Te<sub>5</sub>合金を主成分とする相変化材料、バリアー層 8 を成膜する際のターゲットを Sb、スパッタガスを Ar と窒素の混合物として図 3 A、3 B の層構成について成膜を行った（ディスク（2）、ディスク（4））。このときの各層の膜厚は上記ターゲットを Ge とした場合と同様とし、バリアー層 8 のスパッタガス圧は 20 mTorr、スパッタガス中の Ar と窒素の分圧比は 3 : 1 とした。このときの繰り返し特性の結果を（表 4）のディスク番号（2）及び（4）に示す。

これによると、ターゲットを Ge として成膜した場合に比べて繰り返し可能回数は劣っているが、比較例よりは良好な繰り返し特性が得られている。

(具体例 4)

次に、層構造を図 3 A の構成にし、バリアー層 8 を成膜するためのターゲットを Ge としたときについて、良好な特性の得られる成膜条件の範囲を調べた。

本実施の形態では、スパッタガス全圧は 20 mTorr で一定とし、スパッタガス中の Ar と窒素の分圧比を 2 : 1、1 : 1、1 : 2 の 3 通りとし、Ge のスパッタパワーを RF 100 W、300 W、500 W、700 W、710 W、750 W、1 kW、1.5 kW、2 kW、即ち、ターゲットが直径 10 cm の円盤状であるからパワー密度に換算すると、

1.  $27 \text{ W/cm}^2$ 、3.  $82 \text{ W/cm}^2$ 、6.  $37 \text{ W/cm}^2$ 、8.  $91 \text{ W/cm}^2$ 、9.  $04 \text{ W/cm}^2$ 、9.  $55 \text{ kW/cm}^2$ 、12.  $7 \text{ kW/cm}^2$ 、19.  $1 \text{ kW/cm}^2$ 、25.  $5 \text{ W/cm}^2$ と変化させて成膜を行い、そのディスクの特性を調べた。但し、アルゴンと窒素の分圧比を2 : 1、1 : 1、1 : 2と変化させる際は、窒素の流量を50 sccmで一定とし、アルゴンの流量をこれに応じてそれぞれ100、50、25 sccmとし、真空ポンプのメインバルブを絞ることにより、スパッタガス全圧を20 mTorrとした。

層構成は上記ディスク番号(1)及び(2)の場合と同様の図3の構成とし、各層の膜厚は誘電体層2を86 nm、バリアー層8を5 nm、記録層3を20 nm、誘電体層4を17.7 nm、反射層5を150 nmとした。これらのディスクの繰り返し特性を、具体例1に記載した方法で行なった。結果を(表5)に示した。また、耐候性の評価項目として接着性を取り上げ、90℃80%の加速試験を行ない、100時間及び150時間、200時間でサンプリングし、光学顕微鏡にて剥離の有無を観察した。結果を(表6A)に示した。この際、発生した剥離は全てほぼ1~10  $\mu\text{m}$ 程度であり、「◎」は200時間のサンプリングでも剥離は全くない場合、「○」は100時間、150時間のサンプリングでは剥離は見受けられなかったものの、200時間でのサンプリングでは剥離が少しでも生じていた場合、「△」は100時間のサンプリングでは剥離は見受けられなかったものの、150時間でのサンプリングでは剥離が少しでも生じていた場合、「×」は100時間でのサンプリングで剥離が少しでも見受けられた場合である。

これによると、繰り返し特性の点では、スパッタパワーがRF 300 W以上の場合、接着性の点ではRF 100 W以上で良好な特性が得られており、いずれもスパッタパワーが高い程、良好な特性が得られる。こ



れはスパッタパワーが高いほど、緻密な膜が作製できているためであると考えられる。

窒素分圧に関しては、(Ar 分圧) : (窒素分圧) = 1 : 2 の場合は、スパッタパワーが 710 W 以上の範囲でのみ、良好な特性が得られている。窒素ガス分圧が適正条件よりも高い場合、Ge と結合しない余剰窒素がバリアー層内に存在し、これが剥離を生じる原因になると考えられる。ただし、同じ窒素分圧条件でも、スパッタパワーを上げると、ターゲット表面でスパッタリングされた Ge 原子が基板表面に付着するまでの間に窒素と結合する確率が低下し、上記余剰窒素の混入量が少なくなって、良好な特性が得られる範囲が存在すると想定される。

以上の良好な特性を示した場合のバリアー層 8 の平均組成比を分析した結果、いずれの場合も Ge、O、N の平均組成比が三元組成図、図 5 中の 4 つの組成点、E1 (Ge 50.0 N 50.0)、G1 (Ge 35.0 N 65.0)、G4 (Ge 31.1 N 13.8 O 55.1)、E4 (Ge 42.3 N 11.5 O 46.2) で囲まれた範囲内であった。

一般に Ge または Ge-N をターゲットとし、希ガスと窒素の混合ガスを供給して成膜を行った場合、スパッタパワーが比較的小さいときは酸素を多く含む Ge-N-O 膜となり、スパッタパワーが比較的大きいときは、酸素含有量が不純物レベルである Ge-N 膜となりやすい傾向があった。

以上より、スパッタパワーに関しては、パワー密度が  $1.27 \text{ W/cm}^2$  より大きいことが望ましく、 $3.82 \text{ W/cm}^2$  以上の場合で接着性、記録の繰返し特性ともに良好な特性が得られる。このときの成膜レートは、Ar 分圧 : 窒素分圧 = 1 : 1 のとき、 $18 \text{ nm/分}$  であった。成膜レートはこれ以上であることが好ましい。

## (具体例 5)

次に、スパッタガス圧、スパッタガス中の窒素分圧比の違いに対するディスク特性の違いを調べるため、層構成を図 3 A の構成及び図 3 E の構成とし、Ge ターゲットのスパッタパワーを RF 700 W で一定とし、スパッタガスの全圧、Ar 分圧、窒素分圧を変えたときの特性を調べた。図 3 A タイプのディスクは ZnS-SiO<sub>2</sub> 保護層 86 nm、Ge-N または Ge-N-O バリヤー層 5 nm、Ge-Sb-Te 記録層 20 nm、ZnS-SiO<sub>2</sub> 保護層 17.7 nm、AlCr 反射層 150 nm の層構成であり、図 3 E タイプのディスクは ZnS-SiO<sub>2</sub> 保護層 91 nm、Ge-Sb-Te 記録層 20 nm、Ge-N または Ge-N-O 層からなる保護層 17.7 nm、AlCr 反射層 150 nm の層構成である。

繰り返し特性については具体例 1～3 と、また耐候性については具体例 4 と同様の方法で評価を行った。(表 6 B) に成膜条件と、評価結果を合わせて示す。表中ディスク (0) は具体例 1 の従来ディスクである。また 2 つずつ表示されている印は、左側が 3 A タイプ、右側が 3 E タイプの結果に対応している。

繰り返し性能と耐候性のそれぞれの場合について図示したのが図 10 と図 11 及び、図 12 と図 13 である。ここでは、窒素分圧を横軸、Ar 分圧を縦軸にとっている。

まず、3 A タイプのディスクの場合、図 10 によると、良好な繰り返し特性が得られるバリヤー層の成膜条件は、スパッタガスの全圧が 1 m Torr よりも大きな場合であり、かつ、全圧が 10 m Torr の場合には、スパッタガス中の窒素ガス分圧が 25% 以上、60% 以下の範囲にある。また、全圧が 20 m Torr の場合には、スパッタガス中の窒素ガス分圧が 12% 以上、60% 以下の範囲にあるといえる。

また、図 12 によると、良好な耐候性 (接着性能) が得られる成膜条

件は、スパッタガスの全圧が繰り返し性能の場合と同じく  $1\text{ mTorr}$  以上であって、かつ、全圧が  $10\text{ mTorr}$  の場合にも  $20\text{ mTorr}$  の場合にも、同様にスパッタガス中の窒素ガス分圧は  $60\%$  以下の範囲であり、好ましくは  $50\%$  以下である。

次に、3Eタイプのディスクの場合、図11によると、良好な繰り返し特性が得られるバリアー層の成膜条件は、スパッタガスの全圧が  $1\text{ mTorr}$  よりも大きな場合であり、かつ全圧が  $10\text{ mTorr}$  の場合には、スパッタガス中の窒素ガス分圧が  $15\%$  以上、 $60\%$  以下の範囲にある。また、全圧が  $20\text{ mTorr}$  の場合には、スパッタガス中の窒素ガス分圧が  $5\%$  以上、 $60\%$  以下の範囲にあるといえる。また、図13によると、良好な耐候性（接着性能）が得られる成膜条件は、スパッタガスの全圧が繰り返し性能の場合と同じく  $1\text{ mTorr}$  以上であって、スパッタガス中の窒素ガス分圧は、全圧が  $10\text{ mTorr}$  の場合にも  $20\text{ mTorr}$  の場合にも、同様に  $40\%$  以下の範囲であり、好ましくは  $33\%$  以下である。

分析によって、以上の良好な特性を示したGe-NまたはGe-N-O層の組成範囲を調べたところ、この材料層を記録膜の基板側に設ける場合の平均組成比は、図5の三角組成図で、4つの組成点、

D1 (Ge 60.0N 40.0) , D4 (Ge 48.8N 10.2O 41.0) ,

G1 (Ge 35.0N 65.0) , G4 (Ge 31.1N 13.8O 55.1) ,

で囲まれた領域内にあった。

また、この材料層を記録膜の基板側とは反対の側に設ける場合の平均組成比は、同じく4つの組成点、

B1 (Ge 90.0N 10.0) , B4 (Ge 83.4N 3.3O 13.3)

F1 (Ge 42.9N 57.1) , F4 (Ge 35.5N 12.9O 51.6) ,

で囲まれた範囲内、より好ましい組成範囲としては、4つの組成点、

C 1 (G e 65.0 N 35.0)、C 4 (G e 53.9 N 9.2 O 36.9)、  
F 1 (G e 42.9 N 57.1)、F 4 (G e 35.5 N 12.9 O 51.6)、  
で囲まれた範囲内にあった。

繰り返し特性に関しては、スパッタガス中の窒素分圧が低い場合、バリア層中に窒素と結合していない余剰G eが多く存在することにより、記録膜の組成が信号の書き換えとともに変化し、良好な特性を得ることができない。ただし、記録膜の反射層側では基板側よりも温度上昇が小さいせい、原子拡散の度合いが相対的に小さく、よりN<sub>2</sub>分圧の低い条件まで用いることができる。逆に、スパッタガス中の窒素分圧が高くなりすぎると、膜中に余剰窒素が多く存在し、この場合も良好な繰り返し特性を得ることができなくなる。

接着性に関しては、スパッタガス中の窒素分圧が高く膜中に余剰窒素が多く存在する場合、加速試験後で剥離が生じるが、窒素分圧が低く窒素と結合しない余剰G eが存在している場合は剥離が生じない。これは窒素や酸素と結合しないG eが存在する確率が高いほど、記録層成分との親和性が高くなるためと予想される。

以上、記録の繰り返し特性、接着性共に良好なディスクを得るための、スパッタガス条件（ガス圧、成分比）が明らかになった。但し、スパッタガス全圧については、50 mTorrを越えると成膜レートが小さくなってしまい実用的ではない。

上記成膜条件は、G e - N、G e - N - O層を成膜する際にターゲットに投入するパワー密度が8.91 W/cm<sup>2</sup>のときの場合である。ターゲットに投入するパワーが8.91 W/cm<sup>2</sup>以上の場合、ターゲット表面でスパッタリングされたG e原子が基板表面に付着するまでの時間は、上記の場合に比べて短くなり、窒化や窒酸化が生起しにくくなる。この場合は、そのレートに応じてスパッタガス中の窒素分圧を適当に上げて

やることで、パワー密度が  $8.91 \text{ W/cm}^2$  の場合と同様の結果を得ることができる。反対に、投入パワーが  $8.91 \text{ W/cm}^2$  以下の場合には窒化や窒酸化が進みすぎるので、レートに応じてスパッタガス中の窒素分圧を適当に下げる方向に調節すればよい。

ただしスパッタガス中の窒素分圧比が 90% 程度以上の場合、スパッタリングが幾分不安定となり、あまり好ましくはない。スパッタパワー、及び成膜レートの値は、本発明の窒化物、または窒酸化物が形成できる範囲内で任意の値に設定できるが、先に述べたように、スパッタパワー密度  $> 1.27 \text{ W/cm}^2$ 、成膜レート  $\geq 18 \text{ nm/分}$  であることが望ましい。

#### (具体例 6)

次に、成膜条件を変化させたときのバリアー層の光学定数の変化を調べた。まず、Ge のスパッタパワーを  $700 \text{ W}$ 、スパッタ全圧を  $20 \text{ mTorr}$  で一定とし、スパッタガス中の窒素分圧比を変化させたとき、即ち図 10、図 11 中のライン a 上での膜の複素屈折率の変化を調べた。この結果を図 14 に示す。また、スパッタパワーを  $700 \text{ W}$ 、スパッタ全圧を  $10 \text{ mTorr}$  で一定とし、スパッタガス中の窒素分圧比を変化させたとき、即ち図 10、図 11 中のライン a' 上での膜の複素屈折率の変化を調べた。この結果を図 15 に示す。次に、スパッタガスの Ar と窒素の分圧比を 1:1 で一定とし、ガスの全圧を変化させたとき、即ち図 10、図 11 中のライン b 上での膜の光学定数の変化を図 16 に示す。

これらのグラフと、先に述べた窒素分圧の適用範囲を組み合わせると、バリアー層を記録層の基板側に用いる場合には、バリアー層の複素屈折率  $n + ik$  の値が  $1.7 \leq n \leq 2.8$  かつ  $0 \leq k \leq 0.3$  の範囲を

満たしている場合が好ましいことがわかる。また、バリアー層を記録層の基板側でない側に用いる場合には、バリアー層の複素屈折率  $n + ik$  の値が  $1.7 \leq n \leq 3.8$  かつ  $0 \leq k \leq 0.8$  の範囲を満たしている場合が好ましいことがわかる。

膜組成を分析したところ、 $10 \text{ mTorr}$  で成膜した場合は酸素濃度が  $5 \sim 8\%$  程度であったのに対して、 $20 \text{ mTorr}$  の場合には酸素濃度が  $10 \sim 20\%$  とやや多かった。

製法的な観点からは、スパッタパワーまたはスパッタガス等の成膜条件を変化させた場合でも、 $\text{Ge-N}$  または  $\text{Ge-O-N}$  膜の複素屈折率が、上記の範囲を満たすように成膜を行うことにより、良好な特性を得ることができるといえる。

#### (具体例 7)

次に、バリアー層 8 の膜厚を  $10$ 、 $20 \text{ nm}$  とし、基板側の  $\text{ZnS-SiO}_2$  保護層 2 の膜厚をそれぞれ  $81 \text{ nm}$ 、 $65.8 \text{ nm}$  とした以外は、前述の具体例 4 と同様の層構成、膜厚を有する 2A タイプのディスクを作製した。但し、バリアー層 8 の成膜条件は、スパッタパワーが  $\text{RF } 700 \text{ W}$ 、即ちパワー密度  $8.91 \text{ W/cm}^2$ 、スパッタガス  $20 \text{ mTorr}$ 、 $\text{Ar}$  分圧：窒素分圧  $= 2:1$ 、ガス流量は先述と同様とした。

このディスクの繰り返し特性、及び耐候性を調べた結果、上記と同様、非常に良好な特性を得ることができた。

#### (具体例 8)

次に、バリアー層を適用した効果をディスクの層構成を変えて比較した例を示す。(表 7) に、試作したディスクの構成と、そのサイクル性能の評価結果を示す。表中、DL は保護層で  $\text{ZnS-SiO}_2$ 、AL は記録層

でGe 2S b 2.2T e 5、BLはバリアー層でGe 50N 45O 5、RLは反射層でAl Crである。特に材料を変更したり、特定する場合には( )内に、DL(Ge-N-O)のように記載した。

評価方法は(表2)の場合と同様とした。すなわち、ジッター値と振幅値を評価し、10万回の繰り返し記録を行なった後でのジッター値(マーク前端-前端間のジッターとマーク後端-後端間のジッターを独立に測定する方法によった)で、マーク前端-前端間のジッターとマーク後端-後端間のジッターの双方ともが基準値以下で、ほとんど変化が見られない場合に◎、変化はするがジッターそのものの値が基準値以下にとどまっている場合を○、10万回で基準を若干でもオーバーする場合を△、1万回で既に基準をオーバーする場合を×で表した。評価パワーは、初期のジッター値が12.8%以下を満足する下限ジッター値となる場合よりも10%程度高く設定した。また、10万回の繰り返しを行なった後での振幅を観察し、ほとんど変化がみられない場合を◎、10%程度以下の変化がみられたものを○、20%程度の変化がみられたものを△、それ以上に大きく低下したものを×とした。(表7)より、以下のことがわかる、

1) 反射層のない場合(ディスク41)では、振幅低下が激しく、ジッター上昇も大きい、バリアー層を備えることによりジッター性能、振幅性能とも著しい効果が得られる(ディスク42, 43)。

2) 反射層を設けた構成であっても、反射層が薄い場合や反射層と記録層との間の層が厚い場合(ディスク44:一般に徐冷構成という)には、反射層が厚い場合や反射層と記録層との間の層が薄い場合(ディスク47:急冷構成)ほどの効果は得られない。

3) 徐冷構成にバリアー層を適用すると、著しい効果が得られる(ディスク45, 46)。

4) 急冷構成では、記録層の片側にバリアー層を設けただけで、著しい効果が得られる。

すなわち、反射層のない構成や記録層と反射層の間に形成する保護層の厚い構成（例えば80 nm以上）では、繰り返し記録によるジッター値の低減や振幅低下の抑制にバリアー層が極めて効果的であり、多くの繰り返し回数が必要な場合には、必須な層であることが示された。近年、高速でオーバーライトを行う光ディスクでは、上記のような徐冷構成を適用する可能性が大きく（例えば Noboru Yamada et. al. "Thermally balanced structure of phase-change optical disk for high speed and high density recording", Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., Vol. 15B, 1035, (1993)）、従って、徐冷構成とバリアー層との組み合わせは大きな効果を生じるものである。

他方、記録層と反射層との間に形成する保護層の薄い構成（例えば60 nm以下）では、バリアー層を保護層として設けることで、特に振幅性能の向上が得られることが示され、より大きな繰り返し回数を達成できる見通しが示された。

#### （具体例9）

Ge-N, Ge-N-O以外の材料層をバリアー層として使用可能か否かの検討を行った。材料候補としてSi-N, Si-N-O, SiC, Sb-N-O, Zr-N-O, Ti-N, Al-N, Al-N-Oを選択し、いずれもスパッタ条件を選んで化学量論組成のもの（A）と化学量論組成よりもSiやAl, Ti等が5%程度過剰に含まれる組成のもの（B）の2種類を試した。媒体の構成は図3Gタイプとし、バリアー層の厚さを10 nmとした。媒体構成は1.2 mm厚のポリカーボイト基板の上に、80 nm厚のZnSe-SiO<sub>2</sub>保護層、バリアー層、20



nm厚のGe<sub>2</sub>Sb<sub>2.5</sub>Te<sub>5</sub>記録層、20nm厚のバリアー材料層、50nm厚のAu反射層をスパッタ法によって積層し、オーバコート後、ホットメルト接着剤を用いて保護板を張り合わせた後、レーザー法で初期結晶化行程を施した。また、比較のためにバリアー層を用いない構成も準備した。これらのディスクを線速度3.5m/sで回転させ、3Tマークの長さが0.6μmのEFM信号（ランダム信号）を繰り返しオーバーライトし、サイクル性能を評価した。また、これらのディスクを9.0℃、80%RHの加速条件に100H放置し、その様子を評価した。

結果を、（表8）に示す。表中、サイクル性能で○は10万回の繰り返しで効果のあったもの。すなわち、referenceよりも明らかにジッター値の上昇あるいは振幅の低下が小さい等の進歩があったもの。△はわずかに効果があったもの。×は効果のなかったものである。また、耐候性で○は変化のなかったもの、×は剥がれ等の変化が検出されたものである。△は剥がれ等があったがごく僅かであった場合を示す。これよりサイクル性能はA、Bいずれのグループでも改善の傾向が見られるが、耐候性ではBのグループがまさっていること、すなわち化学量論組成よりもN、O等がわずかに少ない組成の方がバリアー層として適用可能性の高いことが示された。

以上、説明したように、本発明によって、記録再生の繰り返しによる記録特性や再生特性の変動が小さく、かつ耐候性にも優れた光学的情報記録媒体ならびにその製造方法、また記録再生消去方法が提供された。

表 1 記録媒体の層構成の例

Fig.	layer structures			
3A	Sub DL	BL (GeNO)  AL	DL	RL OC
3B	Sub DL	AL BL (GeNO)  DL	RL OC	
3C	Sub DL	BL (GeNO)  AL BL (GeNO)  DL	RL OC	
3D	Sub DL (GeNO)	AL	DL	RL OC
3E	Sub DL	AL	DL (GeNO)  RL OC	
3F	Sub DL (GeNO)	AL	DL (GeNO)  RL OC	
3G	Sub DL	BL (GeNO)  AL	DL (GeNO)  RL OC	
3H	Sub DL (GeNO)	AL BL (GeNO)  DL	RL OC	
4A	Sub DL	BL (GeNO)  AL	DL	OC
4B	Sub DL	AL BL (GeNO)  DL	OC	
4C	Sub DL	BL (GeNO)  AL BL (GeNO)  DL	OC	
4D	Sub DL (GeNO)	AL	DL	OC
4E	Sub DL	AL	DL (GeNO)	OC
4F	Sub DL (GeNO)	AL	DL (GeNO)	OC
4G	Sub DL	BL (GeNO)  AL	DL (GeNO)	OC
4H	Sub DL (GeNO)	AL BL (GeNO)  DL	OC	

表 2 本発明のバリアー層を適用した光ディスクと従来例との特性比較結果 1

ディスク	評価項目		
	ジッター	信号振幅	耐候性 (剥離等)
A 1	◎	◎	◎
A 2	◎	◎	◎
B	△	△	◎
C	○	○	×

表 3 本発明の界面層を適用した光ディスクと従来例との  
の特性比較結果 2

ディスク	評価項目		
	直後	100H	200H
A1	◎	○	△
A2	◎	○	△
B	◎	△	×
C	◎	△	×
D1	◎	◎	○
D2	◎	◎	○
E1	◎	◎	◎
E2	◎	◎	◎

表 4 本発明のバリアー層を適用した光ディスクと従来例との  
の特性比較結果 3

ディスク番号	層構成	バリアー層の ターゲット	繰返し特性
(0)	図 1	無	×
(1)	図 3 A	Ge	◎
(2)	図 3 A	Sb	○
(3)	図 3 B	Ge	◎
(4)	図 3 B	Sb	○

表 5 記録層の基板側に適用したバリアー層成膜  
条件とサイクル性能との関係

スパッタパワー (W)	(Ar 分圧) : (窒素分圧)		
	2 : 1	1 : 1	1 : 2
100	×	×	×
300	○	○	×
500	○	○	×
700	○	○	×
710	○	○	○
750	○	○	○
1000	○	○	○
1500	○	○	○
2000	○	○	○

表 6 A 記録層の基板側に適用したバリアー層成膜条件  
と耐候性能との関係

スパッタパワー (W)	(Ar 分圧) : (窒素分圧)		
	2 : 1	1 : 1	1 : 2
100	○	○	×
300	○	○	×
500	○	○	×
700	◎	○	×
710	◎	◎	△
750	◎	◎	○
1000	◎	◎	○
1500	◎	◎	◎
2000	◎	◎	◎

表 6 B 記録層の基板側に適用したバリアー層の成膜時の  
スパッタ条件とディスク性能との関係

ディスク No	全圧 (mTorr)	Ar:N2 分圧比	耐候性		繰返し特性	
			2 A	2 E	2 A	2 E
(0)	—	—	◎		×	
(5)	1. 0	1 : 2	×	×	×	×
(6)	3. 0	1 : 2	×	×	×	×
(7)	10. 0	1 : 2	×	×	×	×
(8)	20. 0	1 : 2	×	×	×	×
(9)	30. 0	1 : 2	×	×	×	×
(10)	1. 0	2 : 3	△	×	×	×
(11)	3. 0	2 : 3	△	×	○	○
(12)	10. 0	2 : 3	△	×	○	○
(13)	20. 0	2 : 3	△	×	○	○
(14)	30. 0	2 : 3	△	×	○	○
(15)	1. 0	1 : 1	○	△	×	×
(16)	3. 0	1 : 1	○	△	○	○
(17)	10. 0	1 : 1	○	△	○	○
(18)	20. 0	1 : 1	○	△	○	○
(19)	30. 0	1 : 1	○	△	○	○
(20)	1. 0	3 : 2	○	△	○	○
(21)	3. 0	3 : 2	○	△	○	○
(22)	10. 0	3 : 2	○	△	○	○
(23)	20. 0	3 : 2	○	△	○	○
(24)	30. 0	3 : 2	○	△	○	○
(25)	1. 0	2 : 1	◎	○	×	×
(26)	3. 0	2 : 1	◎	○	○	○
(27)	10. 0	2 : 1	◎	○	○	○
(28)	20. 0	2 : 1	◎	○	○	○
(29)	30. 0	2 : 1	◎	○	○	○

		59				
(30)	20.0	80:20	◎	◎	○	○
(31)	20.0	85:15	◎	◎	○	○
(32)	20.0	88:12	◎	◎	○	○
(33)	20.0	90:10	◎	◎	×	○
(34)	20.0	95:5	◎	◎	×	○
(35)	20.0	100:0	◎	◎	×	×
(36)	10.0	75:25	◎	◎	○	○
(37)	10.0	80:20	◎	◎	×	○
(38)	10.0	85:15	◎	◎	×	○
(39)	10.0	90:10	◎	◎	×	×
(40)	10.0	100:0	◎	◎	×	×

表7 様々な層構成に対するバリアー層の効果比較

ディスク 番号	ディスク層構成					繰り返し性能	
						ジッター	振幅
41	DL 90nm		AL 22nm	DL 82nm		×	×
42	DL 80nm	BL 10nm	AL 22nm	DL 82nm		○	○
43	DL 80nm	BL 10nm	AL 22nm	BL 10nm	DL 72nm	◎	◎
44	DL 90nm		AL 22nm	DL 80nm	RL (Au) 10nm	△	×
45	DL 80nm	BL 10nm	AL 22nm	DL 90nm	RL (Au) 10nm	○	○
46	DL 80nm	BL 10nm	AL 22nm	DL (GeN0) 90nm	RL (Au) 10nm	◎	◎
47	DL 90nm		AL 22nm	DL 60nm	RL 150nm	○	△
48	DL 90nm	BL 10nm	AL 22nm	DL 60nm	RL 150nm	◎	◎
49	DL 90nm		AL 22nm	DL (GeN0) 60nm	RL 150nm	◎	◎
50	DL 90nm	BL 10nm	AL 22nm	DL (GeN0) 60nm	RL 150nm	◎	◎

表 8 バリヤー材料の比較

	材料組成	A		B	
		サイクル	耐候性	サイクル	耐候性
51	Si-N	△	×	△	△
52	Si-N-O	△	×	○	○
53	Si-C	△	×	○	△
54	Sb-N	△	×	△	○
55	Sb-N-O	△	×	△	○
56	Zr-N	△	×	○	○
57	Zr-N-O	△	×	○	○
58	Ti-N	△	×	○	△
59	Al-N	△	×	○	△
60	Al-N-O	△	×	○	○

## 請 求 の 範 囲

1. バリアー材料からなるバリアー層と、そのバリアー層の一方の側に設けられた保護層と、前記バリアー層の他方の側に設けられた、エネルギービームの照射に応じて光学的に検出可能な可逆的相変化を生起する記録層とを備え、

前記バリアー層が、前記記録層の構成元素もしくは前記保護層の構成元素の少なくとも何れかの元素の拡散を抑制し、及び／又は、前記記録層の構成元素の何れかと前記保護層の構成元素の何れかとの化学反応を抑制することを特徴とする光学的情報記録媒体。

2. 前記保護層が、バリアー材料を主成分として含むことを特徴とするクレーム 1 記載の光学的情報記録媒体。

3. 前記保護層が、バリアー材料で構成されることを特徴とするクレーム 1 記載の光学的情報記録媒体。

4. 前記記録層は、前記バリアー材料を含む保護層間、前記バリアー層間、又は、前記バリアー材料を含む保護層と前記バリアー層との間の、いずれかに存在しており、前記バリアー材料を  $M \cdot X$ 。(但し、 $M$ は非ガス元素単体または相異なる複数の非ガス元素の複合、 $X$ はガス元素単体または相異なる複数のガス元素の複合)で表わすと、前記記録層の、エネルギービームを入射する側に存在するバリアー材料の方が、前記エネルギービームを入射する側とは反対側に存在するバリアー材料に比べて、 $b / (a + b)$ の値が大きいことを特徴とするクレーム 1、2、又は 3 記載の光学的情報記録媒体。



5. 前記記録層の、エネルギービームを入射する側とは反対側に反射層を備えたことを特徴とするクレーム 1 記載の光学的情報記録媒体。

6. 前記反射層と前記記録層との間の保護層が、前記バリアー材料を主成分とし、60 nm以下の厚さを有することを特徴とするクレーム 5 記載の光学的情報記録媒体。

7. 前記記録層の、エネルギービームを入射する側の面にバリアー層を備えたことを特徴とするクレーム 6 記載の光学的情報記録媒体。

8. 前記記録層と前記反射層との間の保護層が、80 nm以上の厚さを有することを特徴とするクレーム 5 記載の光学的情報記録媒体。

9. 前記バリアー層の厚みが1 nm以上であることを特徴とするクレーム 1-8 のいずれかに記載の光学的情報記録媒体。

10. 前記バリアー材料が、非ガス元素の窒化物または非ガス元素の窒酸化物であることを特徴とするクレーム 1、2、又は 3 記載の光学的情報記録媒体。

11. 前記バリアー材料が、非ガス元素の窒化物または非ガス元素の窒酸化物であることを特徴とするクレーム 4 記載の光学的情報記録媒体。

12. 前記バリアー材料が、化学量論的組成よりも窒素又は酸素の少なくともいずれかの含有量が少ないことを特徴とするクレーム 10 記載の

光学的情報記録媒体。

13. 前記バリアー材料が、化学量論的組成よりも窒素又は酸素の少なくともいずれかの含有量が少ないことを特徴とするクレーム11記載の光学的情報記録媒体。

14. 前記非ガス元素が、Ge、Sb、Si、Zr、Ti、Alの何れかであることを特徴とするクレーム10記載の光学的情報記録媒体。

15. 前記非ガス元素が、Ge、Sb、Si、Zr、Ti、Alの何れかであることを特徴とするクレーム11記載の光学的情報記録媒体。

16. 前記バリアー材料が、Ge-NまたはGe-N-Oを含むことを特徴とするクレーム1、2又は3記載の光学的情報記録媒体。

17. 前記バリアー材料が、化学量論的組成よりも窒素又は酸素の少なくともいずれかの含有量が少ないことを特徴とするクレーム16記載の光学的情報記録媒体。

18. 前記バリアー材料が、CrまたはAlの少なくとも何れか1つの元素を含むことを特徴とするクレーム1、2、3、4、10、12、又は16記載の光学的情報記録媒体。

19. 前記CrまたはAlの少なくとも何れか1つの元素の濃度が、前記バリアー材料中の非ガス元素成分の濃度と同等以下であることを特徴とするクレーム18記載の光学的情報記録媒体。

20. 前記記録層の両側の面に、バリアー材料を含む層を備え、前記記録層に対してエネルギービームを入射する側のバリアー材料中のGe濃度が、前記記録層に対してエネルギービームを入射する側とは反対側のバリアー材料中のGe濃度以下であることを特徴とするクレーム16記載の光学的情報記録媒体。

21. 前記非ガス元素のバリアー材料はGeであり、前記バリアー材料中のGe濃度が、35%以上90%以下であることを特徴とするクレーム1、2、3、4、または16記載の光学的情報記録媒体。

22. 前記記録層のエネルギービームを入射する側の前記バリアー材料中のGe濃度が、35%以上60%以下であることを特徴とするクレーム21記載の光学的情報記録媒体。

23. 前記記録層のエネルギービームを入射する側とは反対側の前記バリアー材料中のGe濃度が、40%以上90%以下であることを特徴とするクレーム21記載の光学的情報記録媒体。

24. 前記記録層のエネルギービームを入射する側とは反対側の前記バリアー材料中のGe濃度が、40%以上65%以下であることを特徴とするクレーム23記載の光学的情報記録媒体。

25. 前記バリアー材料の組成が、Ge・N・Oを頂点とする三元組成図で、4つの組成点、

B1 (Ge<sub>90.0</sub>N<sub>10.0</sub>)、B4 (Ge<sub>83.4</sub>N<sub>13.3</sub>O<sub>13.3</sub>)、

G 1 ( $\text{Ge}_{35.0}\text{N}_{65.0}$ )、G 4 ( $\text{Ge}_{31.1}\text{N}_{13.8}\text{O}_{55.1}$ )、  
で囲まれた領域内に存在する1つの組成であることを特徴とするクレーム16記載の光学的情報記録媒体。

26. 前記記録層のエネルギービームを入射する側の前記バリアー材料の組成が、Ge・N・Oを頂点とする三元組成図で、4つの組成点、

D 1 ( $\text{Ge}_{60.0}\text{N}_{40.0}$ )、D 4 ( $\text{Ge}_{48.8}\text{N}_{10.2}\text{O}_{41.0}$ )、

G 1 ( $\text{Ge}_{35.0}\text{N}_{65.0}$ )、G 4 ( $\text{Ge}_{31.1}\text{N}_{13.8}\text{O}_{55.1}$ )、

で囲まれた領域内に存在する1つの組成であることを特徴とするクレーム25記載の光学的情報記録媒体。

27. 前記記録層のエネルギービームを入射する側とは反対側の前記バリアー材料の組成が、Ge・N・Oを頂点とする三元組成図で、4つの組成点、

B 1 ( $\text{Ge}_{65.0}\text{N}_{35.0}$ )、B 4 ( $\text{Ge}_{53.9}\text{N}_{9.2}\text{O}_{36.9}$ )、

F 1 ( $\text{Ge}_{42.9}\text{N}_{57.1}$ )、F 4 ( $\text{Ge}_{35.5}\text{N}_{12.9}\text{O}_{51.6}$ )、

で囲まれた領域内に存在する1つの組成であることを特徴とするクレーム25記載の光学的情報記録媒体。

28. 前記記録層のエネルギービームを入射する側とは反対側の前記バリアー材料の組成が、Ge・N・Oを頂点とする三元組成図で、4つの組成点、

C 1 ( $\text{Ge}_{65.0}\text{N}_{35.0}$ )、C 4 ( $\text{Ge}_{53.9}\text{N}_{9.2}\text{O}_{36.9}$ )、

F 1 ( $\text{Ge}_{42.9}\text{N}_{57.1}$ )、F 4 ( $\text{Ge}_{35.5}\text{N}_{12.9}\text{O}_{51.6}$ )、

で囲まれた領域内に存在する1つの組成であることを特徴とするクレーム27記載の光学的情報記録媒体。

29. 前記バリアー材料の複素屈折率  $n + ik$  の  $n$  及び  $k$  の値が、 $1.7 \leq n \leq 3.8$  で  $0 \leq k \leq 0.8$  の範囲にあることを特徴とするクレーム 1、2、3、又は 16 記載の光学的情報記録媒体。

30. 前記バリアー材料の複素屈折率  $n + ik$  の  $n$  及び  $k$  の値が、 $1.7 \leq n \leq 2.8$  で  $0 \leq k \leq 0.3$  の範囲にあることを特徴とするクレーム 29 記載の光学的情報記録媒体。

31. 前記記録層の構成材料が、Te、Sb または Se、をベースとする相変化材料であることを特徴とするクレーム 1、2、又は 3 記載の光学的情報記録媒体。

32. 前記相変化材料が、Ge-Sb-Te を含むことを特徴とするクレーム 31 記載の光学的情報記録媒体。

33. 前記保護層の材料が、O、S、Se から選ばれる少なくとも 1 つの元素を含有する、光学的に透明な誘電体材料であることを特徴とするクレーム 1 記載の光学的情報記録媒体。

34. 前記バリアー材料が、前記記録層を構成する元素の中より選ばれた少なくとも 1 種の元素の窒化物または窒酸化物の何れかを含有することを特徴とするクレーム 1、2、または 3 記載の光学的情報記録媒体。

35. 前記バリアー材料が、前記記録層の組成元素の窒化物、また前記記録層の組成元素の窒酸化物であることを特徴とするクレーム 1、2、

又は 3 記載の光学的情報記録媒体。

36. 基板上に、保護層又はバリアー層を形成する工程と、その上に、エネルギービームの照射に応じて光学的に検出可能な可逆的相変化を生起する記録層又はバリアー層を形成する工程と、その上に、保護層、記録層又はバリアー層を形成する工程とを備えた光学的情報記録媒体の製造方法であって、

バリアー材料を主成分として含むターゲットを用い、少なくとも希ガスを含む雰囲気中で、高周波スパッタ法により前記バリアー層を形成することを特徴とする光学的情報記録媒体の製造方法。

37. 前記記録層の少なくとも一方の面側に配置する保護層の形成工程は、少なくともバリアー材料を主成分として含むターゲットを用い、高周波スパッタ法で前記保護層を形成する工程を含むことを特徴とするクレーム 36 記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

38. 前記ターゲットは、バリアー材料自体で構成されたことを特徴とするクレーム 37 記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

39. 前記ターゲットは、前記バリアー材料の非ガス成分のターゲット、前記非ガス成分の窒化物ターゲット、前記非ガス成分の窒酸化物ターゲット、及び前記非ガス成分の酸化物ターゲットから選択される少なくとも 1 種であることを特徴とするクレーム 36、又は 37 記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

40. 前記バリアー層の形成工程又は前記バリアー材料を含む前記保護

層の形成工程は、混合ガスを含む雰囲気中で反応性スパッタを行う工程であり、その混合ガスは、少なくとも希ガス及び窒素成分を含むガスの混合ガス、又は少なくとも希ガス、窒素成分を含むガス及び酸素成分を含むガスの混合ガスであることを特徴とするクレーム 36、又は 37 記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

41. 前記希ガスが、Ar 及び／又はKr を含むことを特徴とするクレーム 36 記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

42. 前記記録層の両側の面に前記バリアー層またはバリアー材料を含む保護層を形成する工程において、前記記録層のエネルギービームを入射する側の層形成のときのスパッタ雰囲気ガス中の窒素分圧が、前記記録層のエネルギービームを入射する側とは反対側の層形成のときのスパッタ雰囲気ガス中の窒素分圧を越えることを特徴とするクレーム 36、又は 37 記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

43. 前記バリアー材料の非ガス成分がGeであり、前記バリアー材料をターゲットとして反応性スパッタ法で前記バリアー層または前記保護層を形成することを特徴とするクレーム 36 記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

44. 前記ターゲットの材料が、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 化合物、GeO化合物、 $\text{GeO}_2$ 化合物、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ -GeO混合物及び $\text{Ge}_3\text{N}_4$ - $\text{GeO}_2$ 混合物から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とするクレーム 43 記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

45. 前記反応性スパッタの雰囲気ガス全圧は1 m T o r r よりも高く50 m T o r r 以下の範囲であることを特徴とするクレーム43記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

46. 前記反応性スパッタの雰囲気ガスが、少なくとも希ガスとN<sub>2</sub>を含む混合ガスであり、N<sub>2</sub>の分圧比を10%より高く66%未満の範囲とすることを特徴とするクレーム43記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

47. 前記N<sub>2</sub>の分圧比が、10%より高く50%未満の範囲とすることを特徴とするクレーム46記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

48. 前記反応性スパッタのパワー密度が1.27 W / c m<sup>2</sup>より高く、スパッタ雰囲気になくとも希ガスとN<sub>2</sub>を含む混合ガスとすることを特徴とするクレーム43記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

49. 前記反応性スパッタのスパッタレートが18 n m / 分以上であることを特徴とするクレーム45記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

50. 前記バリアー層または前記保護層の何れかの複屈折率 $n + i k$ の値が、 $1.7 \leq n \leq 3.8$ で、 $0 \leq k \leq 0.8$ の範囲となる成膜を行うことを特徴とするクレーム43記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

51. 前記ターゲットが、前記記録層を構成する元素の内の1つの元素の単一ターゲット、前記記録層を構成する複数の元素同士の混合ターゲット、前記元素の窒化物ターゲット、前記元素の窒酸化物ターゲット及



び前記元素の酸化物ターゲットから選択された何れかであり、前記スパッタ雰囲気ガスが、希ガスと窒素成分を含むガスとの混合ガス、又は、希ガスと窒素成分を含むガスと酸素成分を含むガスとの混合ガスであることを特徴とするクレーム 36、又は 37 記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

52. 前記ターゲットが、前記記録層を成膜する材料のターゲット、前記記録層を成膜する材料の窒化物ターゲット、前記記録層を成膜する材料の窒酸化物ターゲット、または前記記録層を成膜する材料の酸化物ターゲットであり、前記スパッタ雰囲気ガスが、希ガスと窒素成分を含むガスとの混合ガス、または希ガスと窒素成分を含むガスと酸素成分を含むガスとの混合ガスであることを特徴とするクレーム 36、又は 37 記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

53. 前記バリアー層又は前記バリアー材料を含む保護層の成膜に用いる前記ターゲットの材料は、前記記録層の成膜に用いるターゲットの材料と同じであり、前記記録層の成膜開始時及び／または成膜終了時に、前記スパッタ雰囲気ガス中の窒素成分を含むガスの分圧を高め、あるいは前記スパッタ雰囲気ガス中の酸素成分を含むガスの分圧を高めることを特徴とするクレーム 36、又は 37 記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

54. クレーム 1 記載の前記光学的情報記録媒体を用い、レーザービームのパワーを制御して照射することにより、前記光学的情報記録媒体に対して情報の記録、再生又は消去を行うことを特徴とする光学的情報記録再生消去方法。

55. レーザービームの照射に応じて光学的に検出可能な可逆的相変化を生起する記録層と、バリアー層と、保護層とを基板上に備えた光学的情報記録媒体を用い、

前記記録層に信号の記録またはオーバーライトを行う際には、前記レーザービームの照射パワーを、照射エネルギーが大きいアモルファス化パワーレベルと前記アモルファス化パワーレベルよりもエネルギーレベルが低い結晶化パワーレベル以下のパワーレベルとの間で、情報信号に応じてパワー変調して前記記録層に照射し、アモルファス状態の部分と結晶状態の部分とを前記信号に応じて選択的に形成し、

前記記録層の信号の消去の際には、前記レーザービームの照射パワーを、前記記録層を結晶状態にする前記結晶化パワーレベルで、少なくとも前記記録層のアモルファス状態部分に照射し、前記記録層を結晶状態にし、

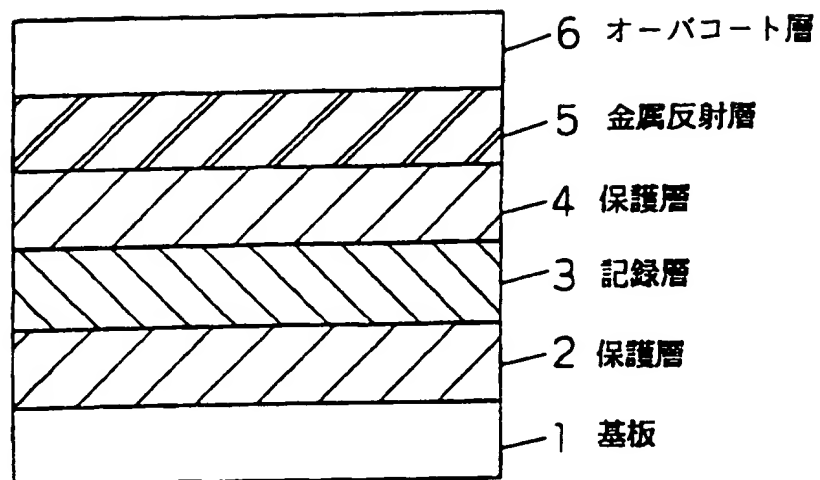
前記記録層の信号の再生の際には、前記レーザービームの照射パワーを、前記結晶化パワーレベルよりも低く、少なくとも前記記録層に変化を付与しないレベルの再生パワーレベルで前記記録層を照射し、アモルファス状態と結晶状態との相変化に応じた光学的特性差を利用して、前記記録層からの反射光または透過光の光強度を検出することにより、前記記録層の状態を検出する記録再生方法であって、

前記光学的情報記録媒体の前記バリアー層は、前記記録層の構成元素もしくは前記保護層の構成元素の少なくとも何れかの元素の拡散を抑制し、及び／又は、前記記録層の構成元素の何れかと前記保護層の構成元素の何れかとの化学反応を抑制する、バリアー材料からなり、前記記録層のいずれか一方の面と前記保護層との間、あるいは前記記録層の両方の面と各々の前記保護層との間に形成されていることを特徴とする光学的情報記録再生消去方法。

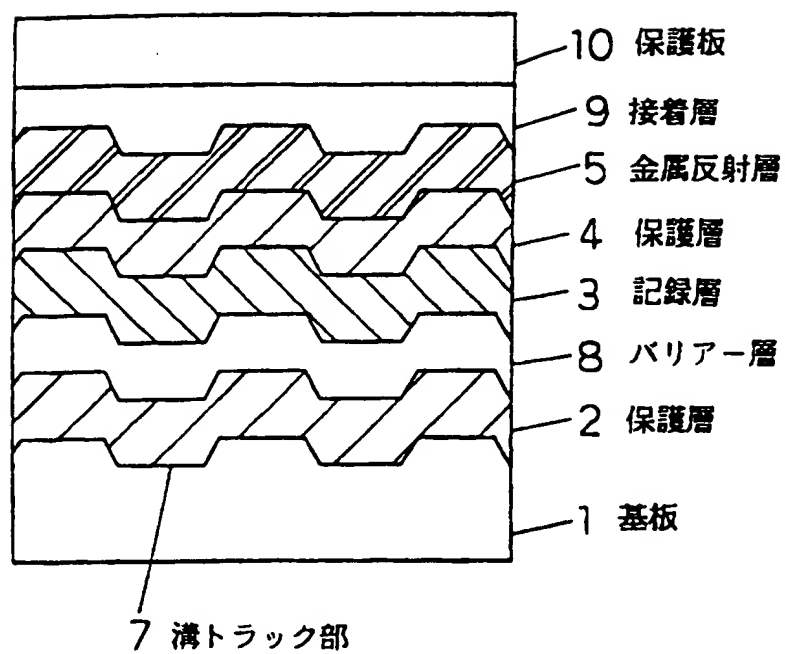
56. 前記光学的情報記録媒体の前記保護層の構成材料が、バリアー材料を主成分とすることを特徴とするクレーム55記載の光学的情報記録再生消去方法。

57. 前記バリアー材料が、Ge-NまたはGe-N-Oの何れかを含むことを特徴とするクレーム55、又は56記載の光学的情報記録再生消去方法。

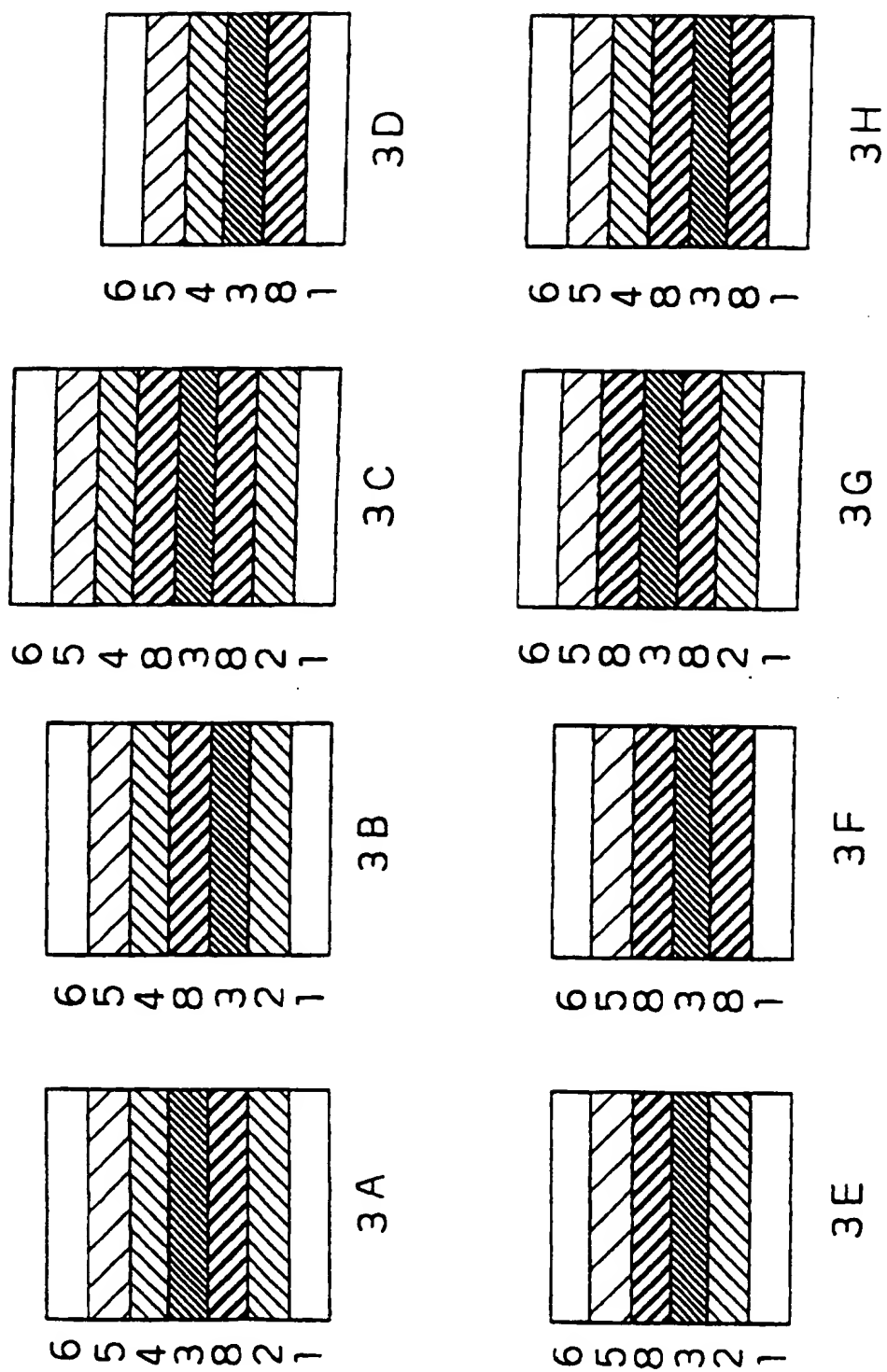
第1図



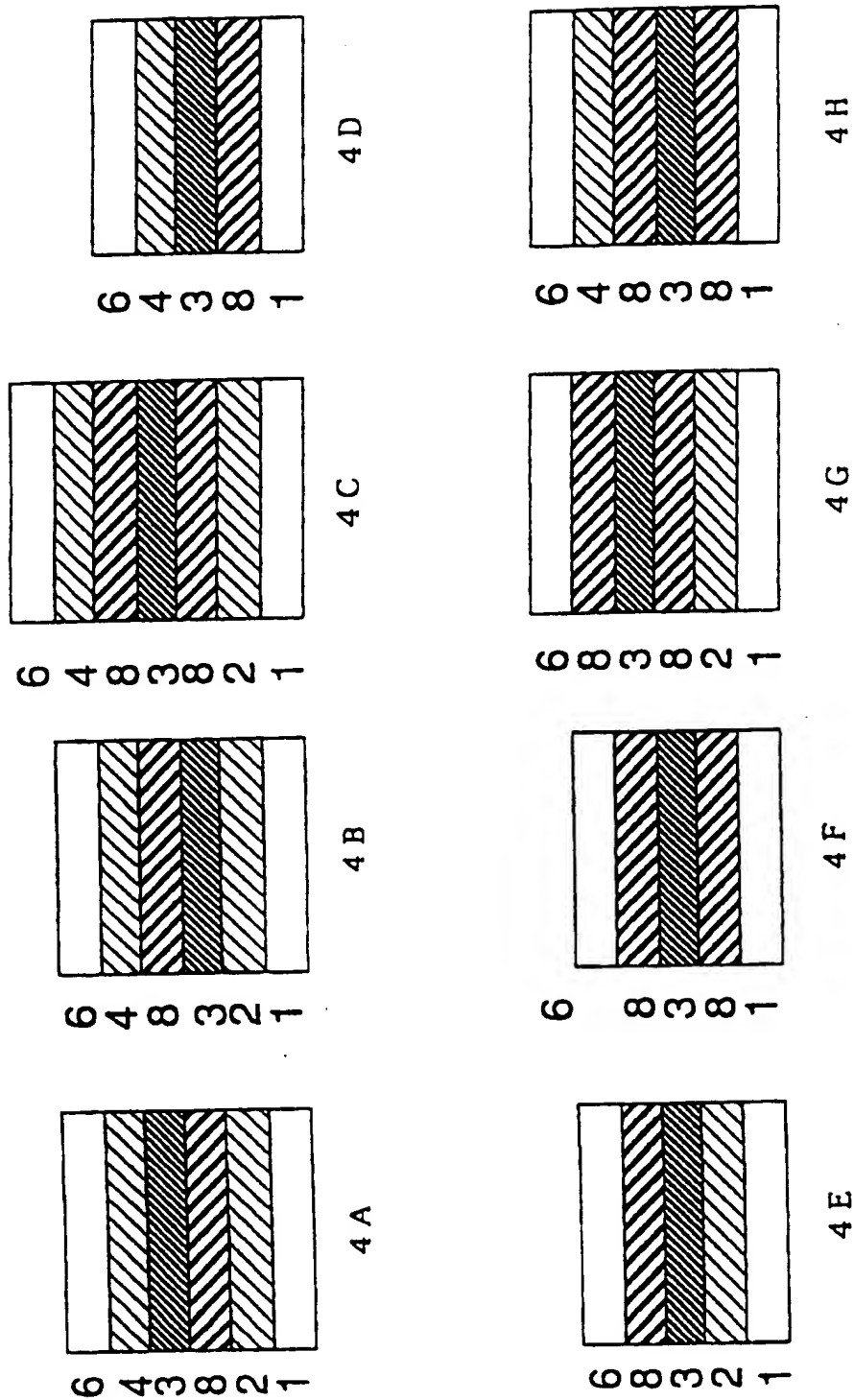
第2図



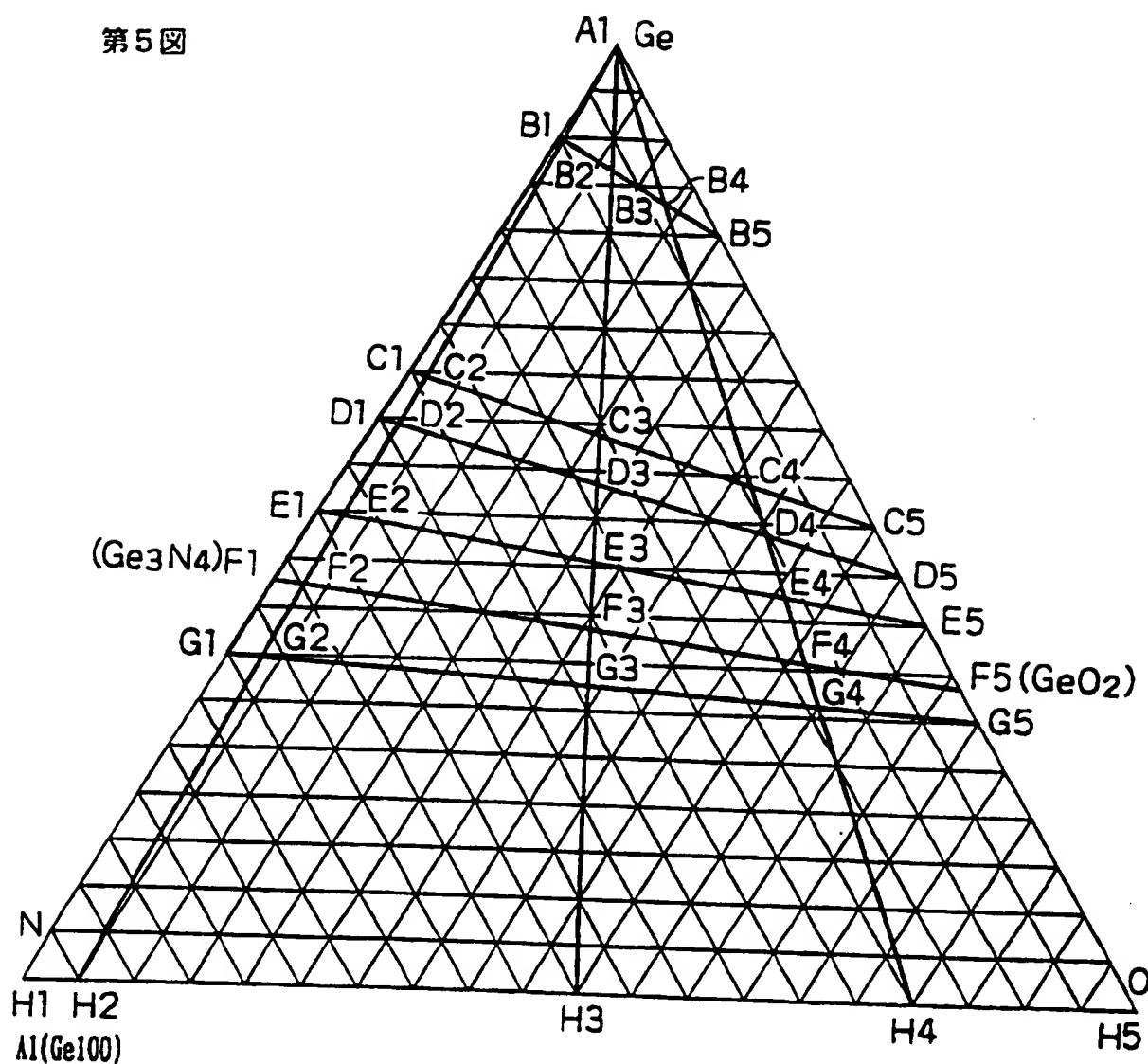
第3図



第4図



第5図



B1(Ge90N10) B2(Ge89.7N9.8O0.5) B3(Ge86.6N6.7O6.7) B4(Ge83.4N3.3O13.3) B5(Ge80O20)

C1(Ge65N35) C2(Ge64.4N33.8O1.8) C3(Ge58.8N20.6O20.6) C4(Ge53.9N9.2O36.9) C5(Ge50O50)

D1(Ge60N40) D2(Ge59.5N38.5O2.0) D3(Ge53.8N23.1O23.1) D4(Ge48.8N10.2O41.0) D5(Ge45O55)

E1(Ge50N50) E2(Ge49.6N47.9O2.5) E3(Ge45.4N27.3O27.3) E4(Ge42.3N11.5O46.2) E5(Ge40O60)

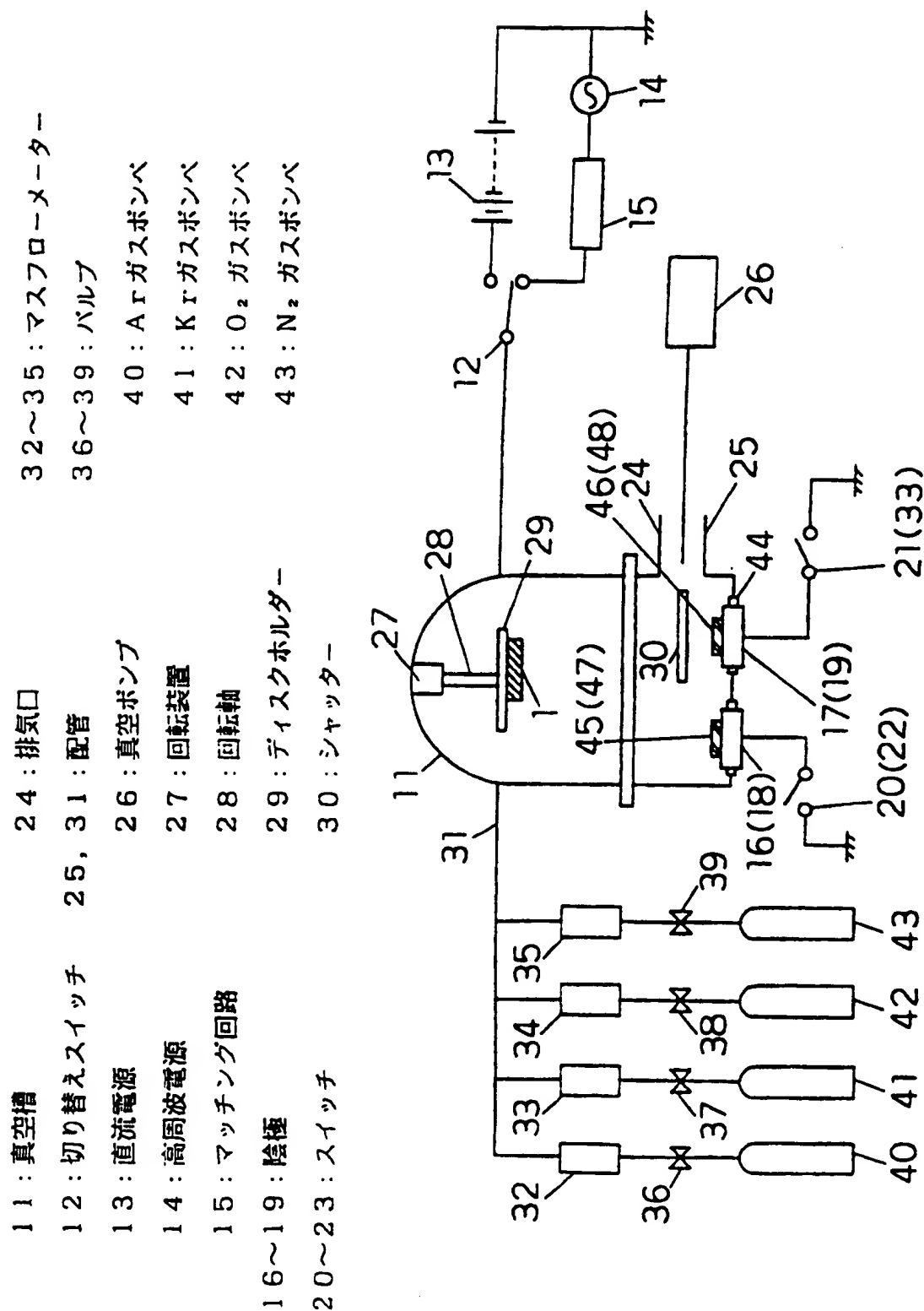
F1(Ge42.9N57.1) F2(Ge42.4N54.7O2.9) F3(Ge38.4N30.8O30.8) F4(Ge35.5N12.9O51.6) F5(Ge33.3O66.7)

G1(Ge35N65) G2(Ge34.8N62.0O3.2) G3(Ge32.6N33.7O33.7) G4(Ge31.1N13.8O55.1) G5(Ge30O70)

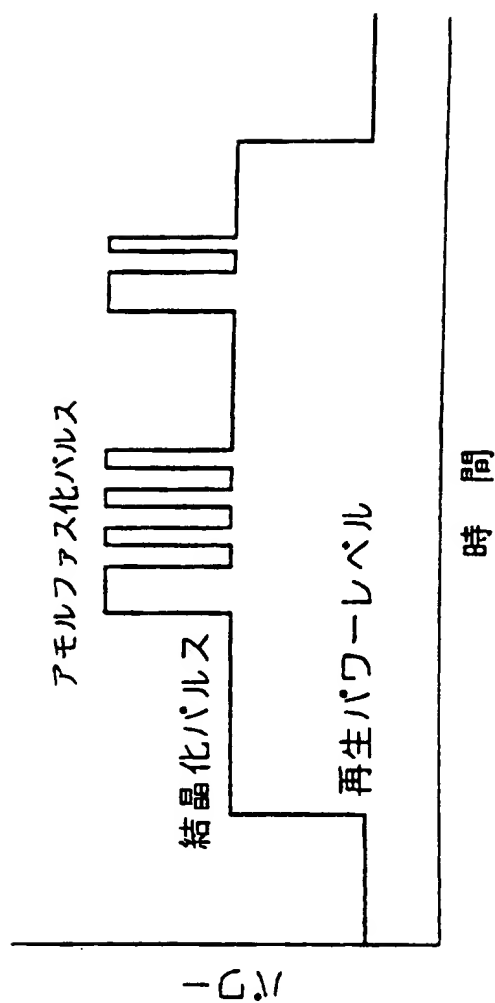
H2(N95O5) H3(N50O50) H4(N20O80)



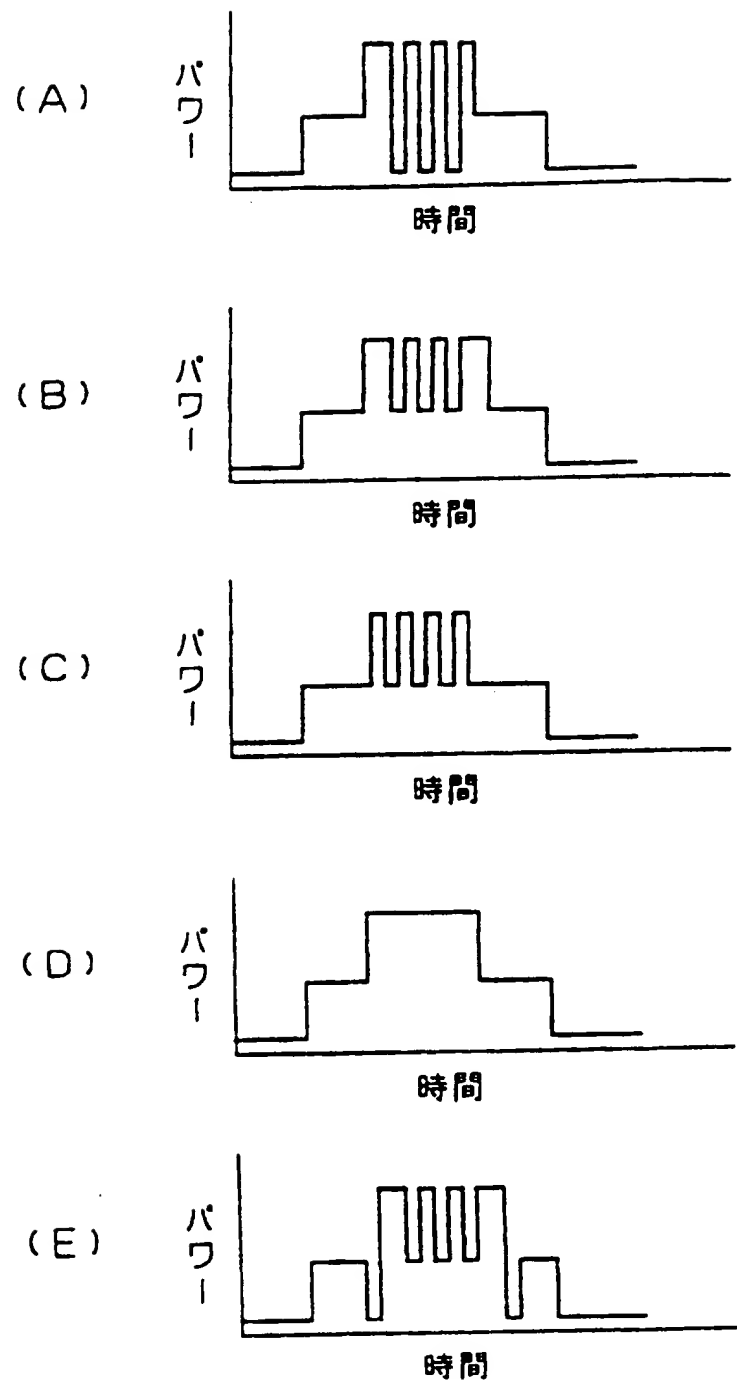
第6図



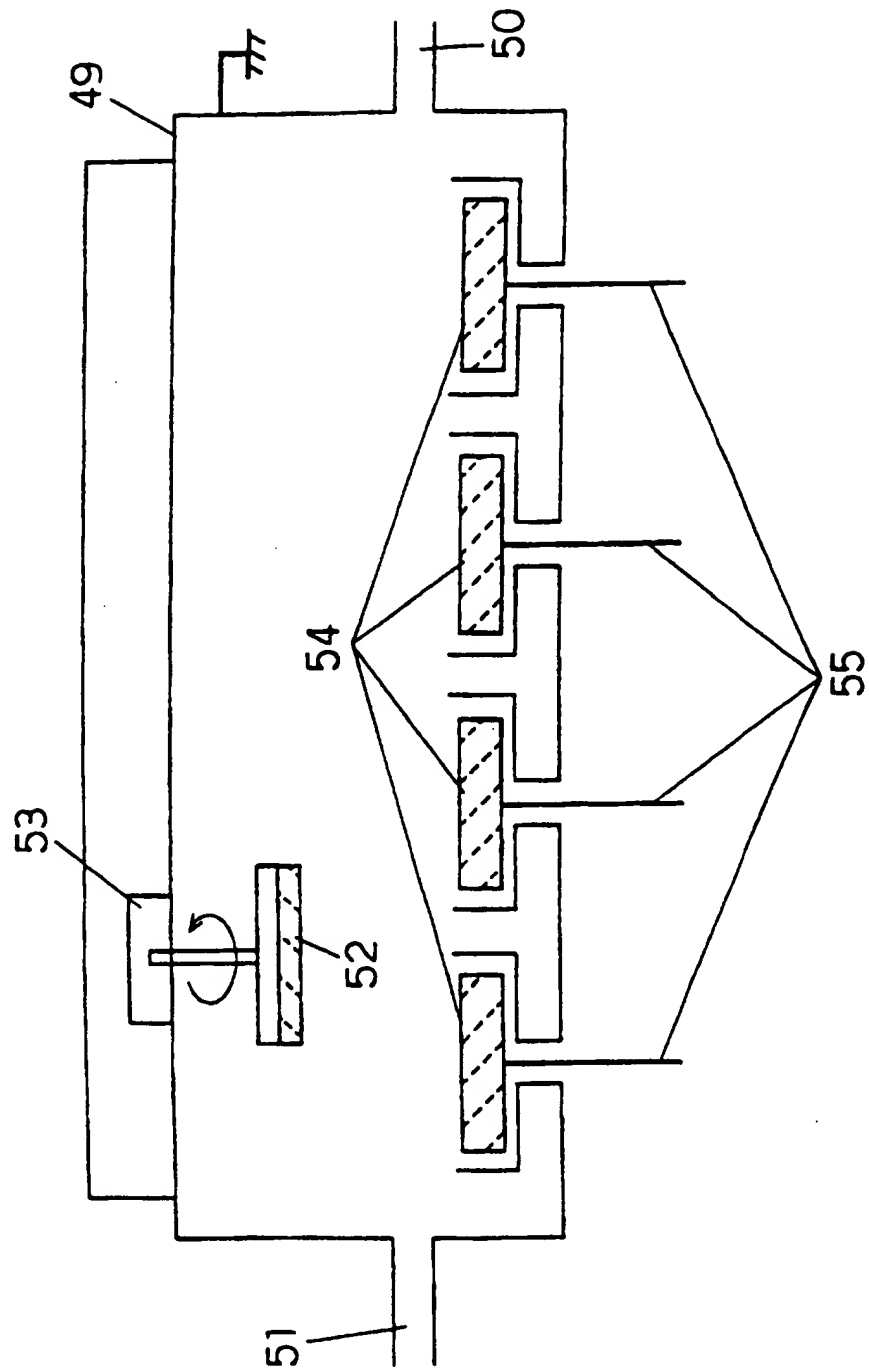
第7図



第8図

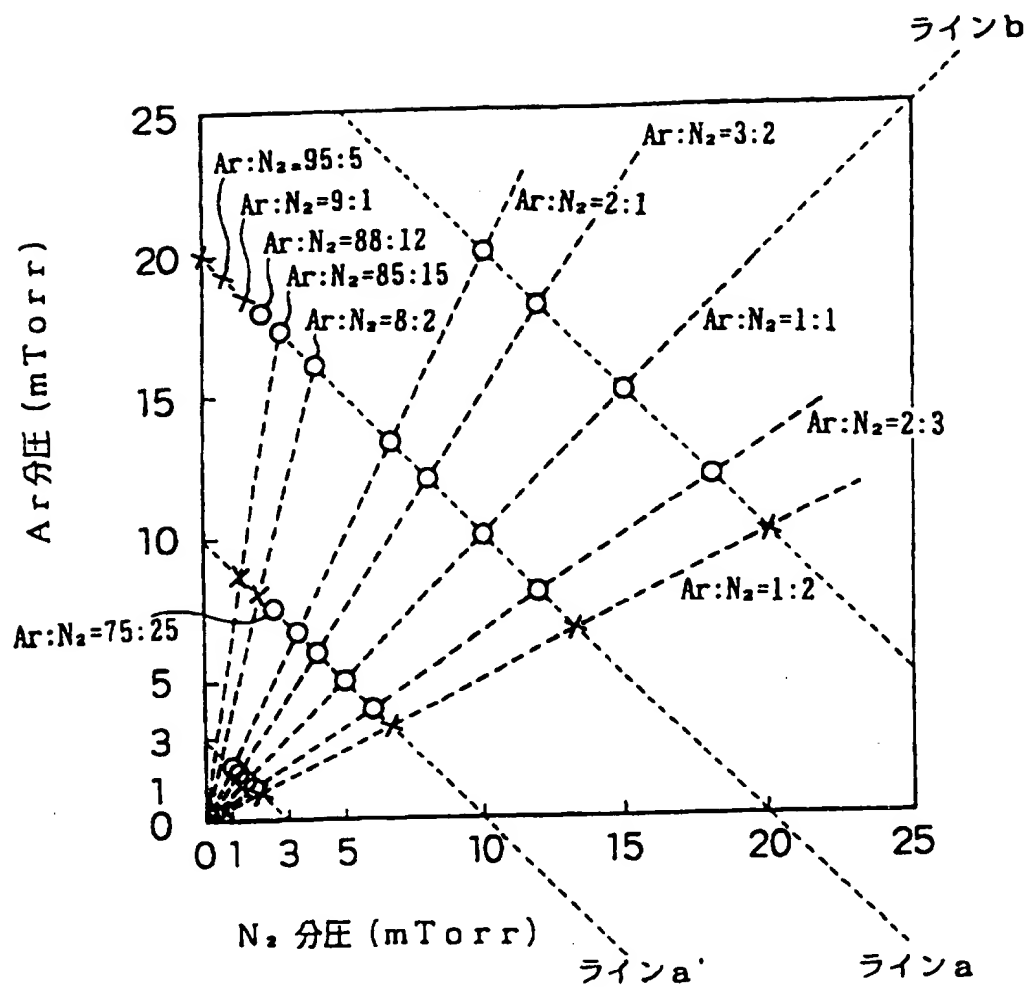


第9図



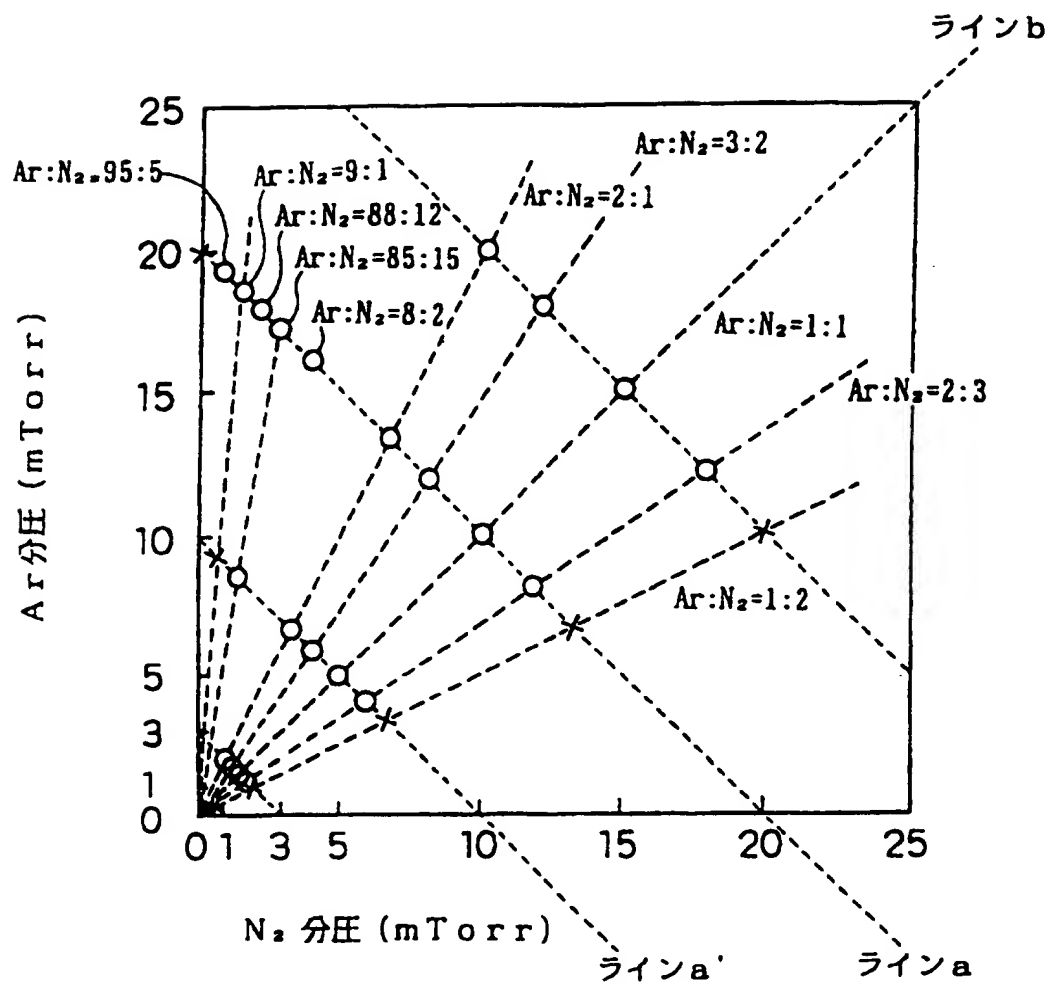
10/16

第10図



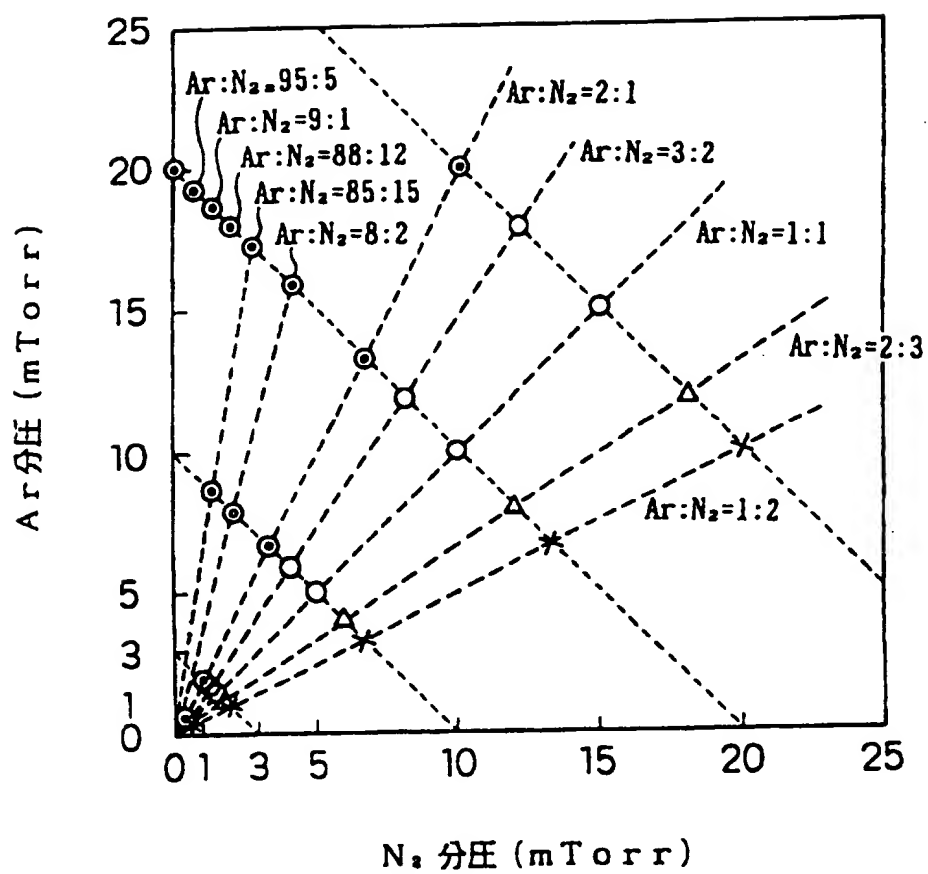
11/16

第11図

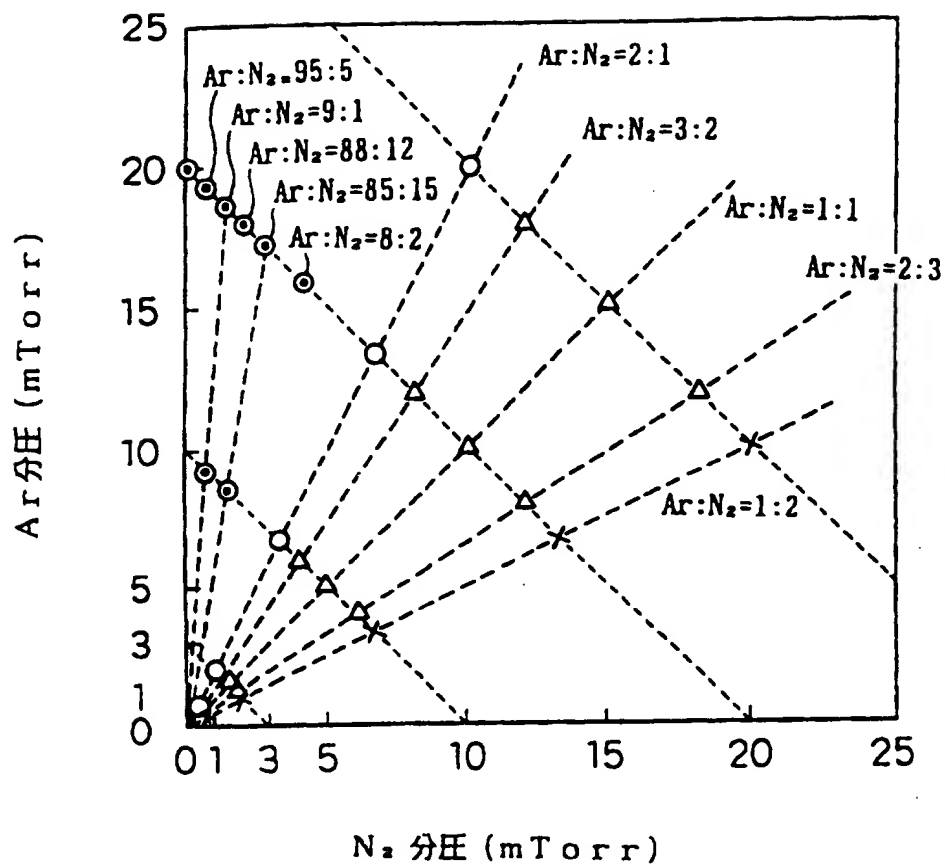


12/16

第12図

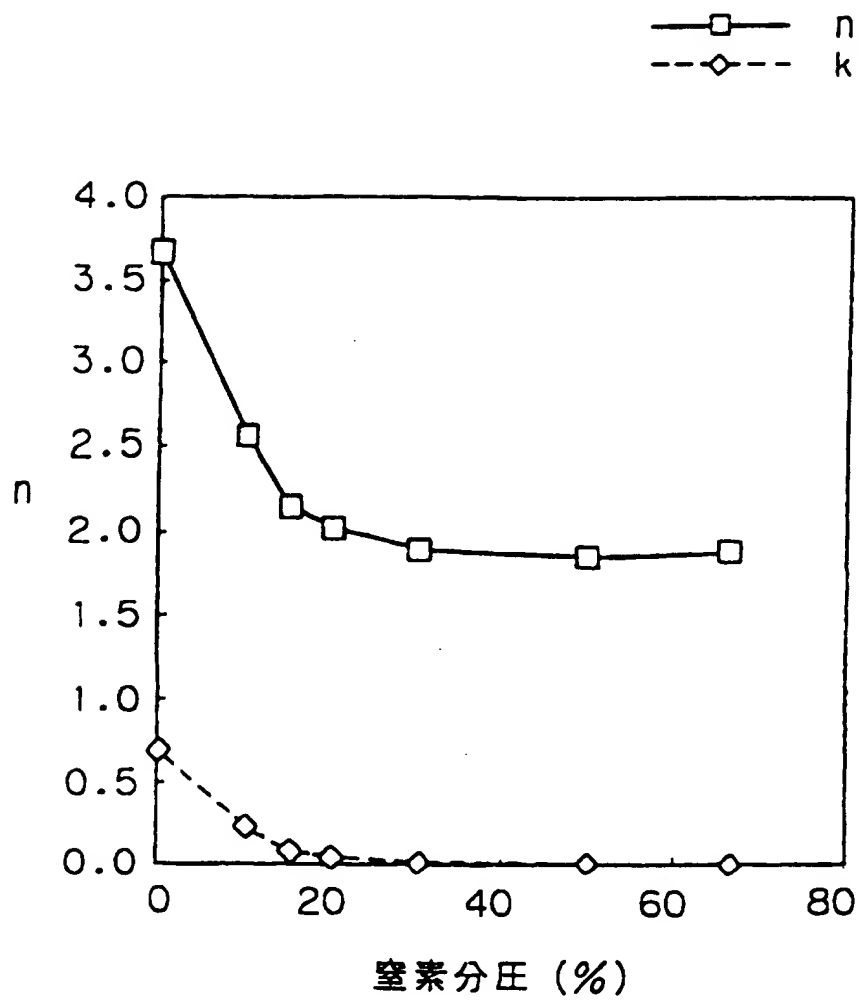


## 第13図

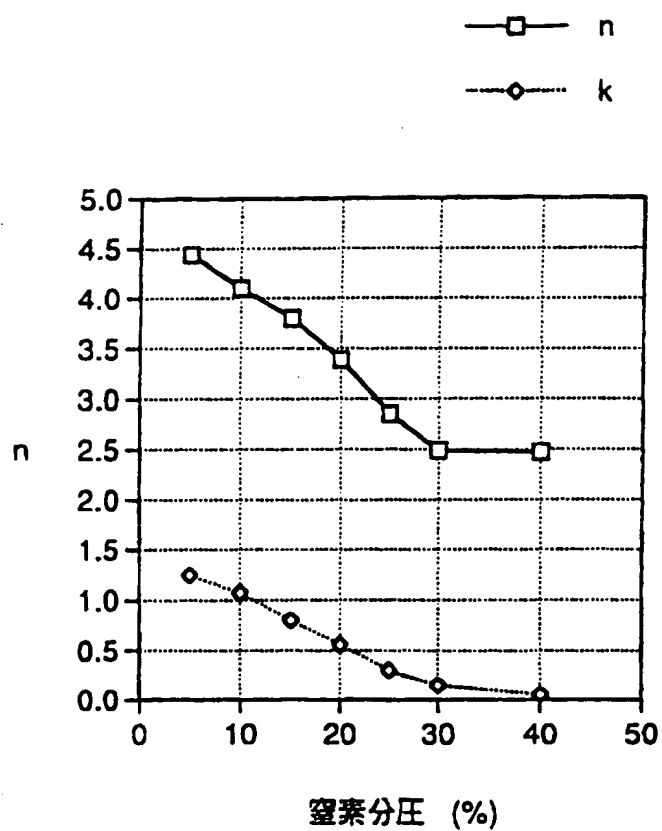




第14図

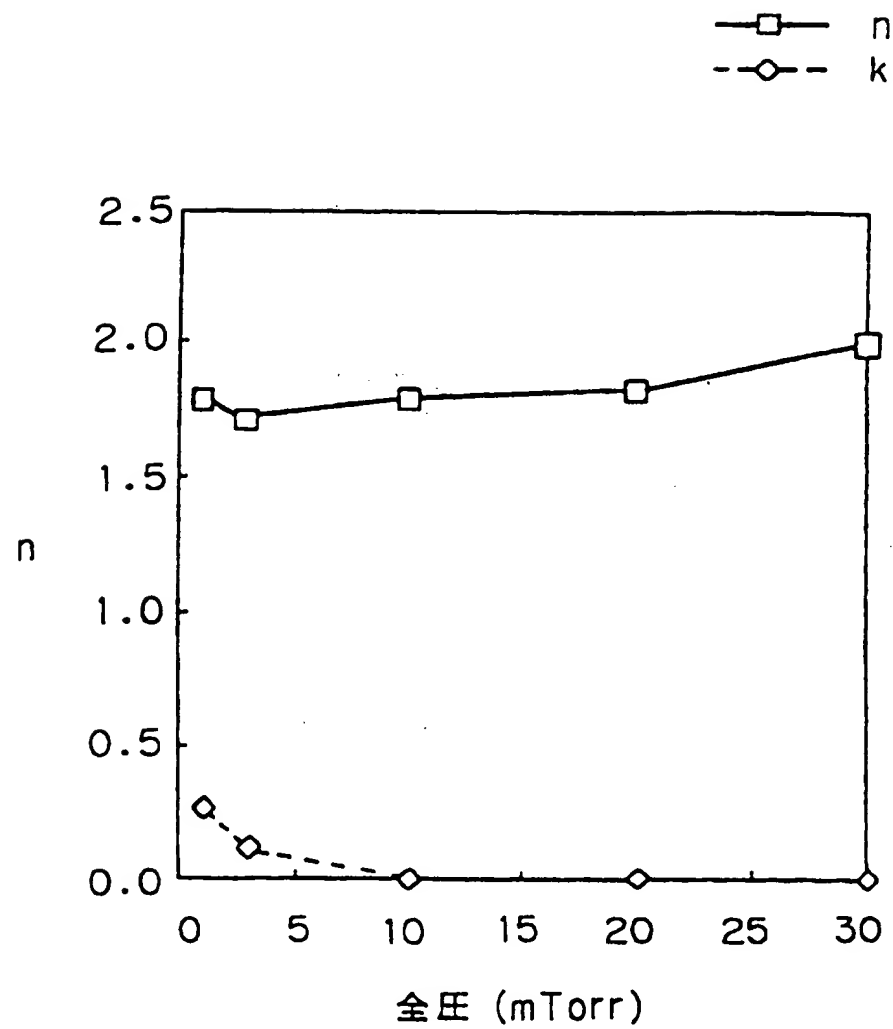


## 第 15 図



16/16

第16図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00729

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> G11B7/24, 7/26, 7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> G11B7/24, 7/26, 7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-195747, A (NEC Corp.), July 15, 1994 (15. 07. 94) (Family: none)	1 - 35
X	JP, 5-217211, A (Ricoh Co., Ltd.), August 27, 1993 (27. 08. 93) (Family: none)	1 - 35
X	JP, 3-104038, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), May 1, 1991 (01. 05. 91) (Family: none)	1 - 35
X	JP, 3-40244, A (NEC Corp.), February 21, 1991 (21. 02. 91) (Family: none)	1 - 35
X	JP, 7-21583, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), January 24, 1995 (24. 01. 95) (Family: none)	4, 9, 11, 13, 15, 16, 21-24
X	JP, 4-78032, A (Toshiba Corp.), March 12, 1992 (12. 03. 92) (Family: none)	36 - 53
X	JP, 5-62193, A (Matsushita Electric Industrial	54 - 57

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 8, 1997 (08. 07. 97)

Date of mailing of the international search report

July 23, 1997 (23. 07. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP97/00729

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Co., Ltd.), March 12, 1993 (12. 03. 93) & US, 5289453	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>1</sup> G11B7/24, 7/26, 7/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>1</sup> G11B7/24, 7/26, 7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 6-195747, A, (日本電気株式会社), 15. 7月, 1994 (15. 07. 94), (ファミリーなし)	1-35
X	J P, 5-217211, A, (株式会社リコー), 27. 8月, 1993 (27. 08. 93), (ファミリーなし)	1-35
X	J P, 3-104038, A, (旭化成工業株式会社), 1. 5月, 1991 (01. 05. 91), (ファミリーなし)	1-35
X	J P, 3-40244, A, (日本電気株式会社), 21. 2月, 1991 (21. 02. 91), (ファミリーなし)	1-35
X	J P, 7-21583, A, (旭化成工業株式会社), 24. 1月, 1995 (24. 01. 95), (ファミリーなし)	4,9,11,13,15,16, 21-24
X	J P, 4-78032, A, (株式会社東芝), 12. 3月, 1992 (12. 03. 92), (ファミリーなし)	36-53

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 08. 07. 97

国際調査報告の発送日

23.07.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

蔵野 雅昭

5 D

8 7 2 1

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3553

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 5-62193, A, (松下電器産業株式会社), 12. 3月. 1993 (12. 03. 93), & US 5289453	54-57